

JP2002338676A

2002-11-27

**Bibliographic Fields**

**Document Identity**

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開2002-338676(P2002-338676  
A)

(43)【公開日】

平成14年11月27日(2002. 11. 27)

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2002- 338676(P2002-  
338676A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 14\*November 27\*(2002.11.27)

**Public Availability**

(43)【公開日】

平成14年11月27日(2002. 11. 27)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 14\*November 27\*(2002.11.27)

**Technical**

(54)【発明の名称】

ポリエステル製造方法

(51)【国際特許分類第7版】

C08G 63/88

【FI】

C08G 63/88

【請求項の数】

10

【出願形態】

OL

【全頁数】

20

【テーマコード(参考)】

4J029

【Fターム(参考)】

4J029 AA03 AB04 AE01 AE03 AE18 BA03  
BA05 CB06A JF361 KE02 KE03 KH05 KH08  
KJ08

(54) [Title of Invention]

MANUFACTURING METHOD OF POLYESTER

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

C08G 63/88

[FI]

C08G 63/88

[Number of Claims]

10

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

20

[Theme Code (For Reference)]

4J029

[F Term (For Reference)]

4J029 AA03 AB04 AE01 AE03 AE18 BA 03 BA 05 CB06A  
JF361 KE02 KE03 KH05 KH08 KJ08

**Filing**

【審査請求】

未請求

[Request for Examination]

Unrequested

JP2002338676A

2002-11-27

(21)【出願番号】

特願2002-62249(P2002-62249)

(22)【出願日】

平成14年3月7日(2002. 3. 7)

**Foreign Priority**

(31)【優先権主張番号】

特願2001-70914(P2001-70914)

(32)【優先日】

平成13年3月13日(2001. 3. 13)

(33)【優先権主張国】

日本(JP)

**Parties**

**Applicants**

(71)【出願人】

【識別番号】

000003160

【氏名又は名称】

東洋紡績株式会社

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

**Inventors**

(72)【発明者】

【氏名】

原 厚

【住所又は居所】

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72)【発明者】

【氏名】

荒木 良夫

【住所又は居所】

山口県岩国市灘町1番1号 東洋紡績株式会社岩国工場内

(72)【発明者】

【氏名】

園田 博俊

(21) [Application Number]

Japan Patent Application 2002- 62249(P2002- 62249)

(22) [Application Date]

Heisei 14\*March 7\*(2002.3.7)

(31) [Priority Application Number]

Japan Patent Application 2001- 70914(P2001- 70914)

(32) [Priority Date]

Heisei 13\*March 13 days (2001.3.13)

(33) [Priority Country]

Japan (JP)

(71) [Applicant]

[Identification Number]

0000031 60

[Name]

TOYOBO CO. LTD. (DB 69-053-8160)

[Address]

Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Dojimahama 2-2-8

(72) [Inventor]

[Name]

\* \*

[Address]

Shiga Prefecture Otsu City Katada 2-1-1 Toyobo Co. Ltd.  
(DB 69-053-8160) Central Research Laboratory \*

(72) [Inventor]

[Name]

Araki Yoshio

[Address]

Yamaguchi Prefecture Iwakuni City Nada-machi 1-1 Toyobo  
Co. Ltd. (DB 69-053-8160) Iwakuni Works \*

(72) [Inventor]

[Name]

Sonoda Hirotooshi

JP2002338676A

2002-11-27

【住所又は居所】

滋賀県草津市上笠三丁目10番20号

(72)【発明者】

【氏名】

衛藤 嘉孝

【住所又は居所】

滋賀県滋賀郡志賀町高城248番の20

Abstract

(57)【要約】

【課題】

長時間連続成形性に優れ、透明性および耐熱寸法安定性に優れ、結晶化速度変動が少ない成形体、特に耐熱性中空成形体を得ることができるポリエステル製造方法を提供すること。

【解決手段】

芳香族ジカルボン酸またはその機能的誘導体とグリコールまたはその機能的誘導体とをエステル化またはエステル交換する低重合体製造工程(a)、該低重合体製造工程で得られた低重合体を熔融重縮合する熔融重縮合工程(b)、該熔融重縮合工程で得られたポリエステルを水と接触処理させる水処理工程(c)、該水処理工程で得られたポリエステルを結晶性熱可塑性樹脂からなる部材と接触処理する接触処理工程(d)、該接触処理工程で得られたポリエステルからファイン及び/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(e)とを含むことを特徴とするポリエステルの製造方法。

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項1】

芳香族ジカルボン酸またはその機能的誘導体とグリコールまたはその機能的誘導体とをエステル化またはエステル交換する低重合体製造工程(a)、該低重合体製造工程で得られた低重合体を熔融重縮合する熔融重縮合工程(b)、該熔融重縮合工程で得られたポリエステルを水と接触処理させる水処理工程(c)、該水処理工程で得られたポリエステルを結晶性熱可塑性樹脂からなる部材と接触処理する接触処理工程(d)、該接触処理工程で得られたポリエステルからファ

[Address]

Shiga Prefecture Kusatsu City Kamigasa 3-Chome 10\*20\*

(72) [Inventor]

[Name]

Eto Yoshitaka

[Address]

Shiga Prefecture Shiga-gun Shiga-cho Takashiro 2No.48 \*20

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

It is superior in lengthy continuous molding property, is superior in transparency, and dimensional stability on heating offer manufacturing method of polyester which can acquire molded article, especially heat resistance hollow molded article whose crystallization rate fluctuation is little.

[Means to Solve the Problems]

aromatic dicarboxylic acid or functional derivative and glycol or low molecular weight polymer production step which functional derivative the esterification or transesterification is done (a), melt condensation polymerization step which low molecular weight polymer which is acquired with the said low molecular weight polymer production step melt condensation polymerization is done (b), polyester which is acquired with said melt condensation polymerization step water and contact process water treatment step which is done (c), polyester which is acquired with said water treatment step member and contact process which consist of the crystalline thermoplastic resin contact process step which is done (d), manufacturing method of polyester which includes removal process (e) such as fine which removes fine and/or film from polyester which is acquired with said contact process step and makes feature

[Claim(s)]

[Claim 1]

aromatic dicarboxylic acid or functional derivative and glycol or low molecular weight polymer production step which functional derivative the esterification or transesterification is done (a), melt condensation polymerization step which low molecular weight polymer which is acquired with the said low molecular weight polymer production step melt condensation polymerization is done (b), polyester which is acquired with said melt condensation polymerization step water and contact process water treatment step which is done (c), polyester which is acquired with said water treatment step member and

イン及び/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(e)とを含むことを特徴とするポリエステル製造方法。

【請求項 2】

芳香族ジカルボン酸またはその機能的誘導体とグリコールまたはその機能的誘導体とをエステル化またはエステル交換する低重合体製造工程(a)、該低重合体製造工程で得られた低重合体を熔融重縮合する熔融重縮合工程(b)、該熔融重縮合工程で得られたポリエステルを固相重合する固相重合工程(f)、該固相重合工程で得られたポリエステルを水と接触処理させる水処理工程(c)、該水処理工程で得られたポリエステルを結晶性熱可塑性樹脂からなる部材と接触処理する接触処理工程(d)、該接触処理工程で得られたポリエステルからファイン及び/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(e)とを含むことを特徴とするポリエステルの製造方法。

【請求項 3】

該熔融重縮合工程(b)と該水処理工程(c)の中間工程および/または該水処理工程(c)と該接触処理工程(d)の中間工程に、ファインおよび/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(g)を追加することを特徴とする請求項 1 に記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 4】

該熔融重縮合工程(b)と固相重合工程(f)の中間工程、固相重合工程(f)と該水処理工程(c)の中間工程あるいは該水処理工程(c)と該接触処理工程(d)の中間工程のうち少なくとも一つの中間工程に、ファインおよび/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(g)を追加することを特徴とする請求項 2 に記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 5】

該ファイン等除去工程(e)で処理されたポリエステルのファイン含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイン含有量とフィルム状物含有量の合計含有量のいずれかの含有量が、300ppm以下であることを特徴とする請求項 1~4 のい

contact process which consist of the crystalline thermoplastic resin contact process step which is done (d ), manufacturing method . of polyester which includes removal process (e ) such as fine which removes fine and/or film from polyester which is acquired with said contact process step and makes feature

[Claim 2]

aromatic dicarboxylic acid or functional derivative and glycol or low molecular weight polymer production step which functional derivative the esterification or transesterification is done (a ), melt condensation polymerization step which low molecular weight polymer which is acquired with the said low molecular weight polymer production step melt condensation polymerization is done (b ), solid phase polymerization step which polyester which is acquired with said melt condensation polymerization step solid phase polymerization is done (f ), polyester which is acquired with said solid phase polymerization step water and contact process water treatment step which is done (c ), manufacturing method . of polyester which polyester which is acquired with the said water treatment step member and contact process which consist of crystalline thermoplastic resin contact process step which is done (d ), includes removal process (e ) such as fine which removes fine and/or film from polyester which is acquired with said contact process step and makes feature

[Claim 3]

said melt condensation polymerization step (b ) with intermediate process and/or said water treatment step of said water treatment step (c ) (c ) with removal process (g ) is added to intermediate process of said contact process step (d ), manufacturing method . of polyester which is stated in Claim 1 which is made feature such as fine which removes fine and/or film

[Claim 4]

said melt condensation polymerization step (b ) with intermediate process , solid phase polymerization step of solid phase polymerization step (f ) (f ) with intermediate process or the said water treatment step of said water treatment step (c ) (c ) with removal process (g ) is added to intermediate process of inside at least one of intermediate process of said contact process step (d ), manufacturing method . of polyester which is stated in Claim 2 which is made feature such as the fine which removes fine and/or film

[Claim 5]

content of any of total content of fine content , film content , or fine content and the film content of polyester which with removal process (e ) such as said fine was treated, is 300 ppm or less and manufacturing method . of polyester which is stated in any of Claim 1 ~4 which is made feature

れかに記載のポリエステル製造方法。

【請求項 6】

該水処理工程(c)、該接触処理工程(d)あるいは該固相重合工程(f)へ供給されるポリエステルのファイン含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイン含有量とフィルム状物含有量の合計含有量のいずれかの含有量が、300ppm 以下であることを特徴とする請求項 1~5 のいずれかに記載のポリエステル製造方法。

【請求項 7】

該ファイン等除去工程(e)で処理されたポリエステル中に含まれるファインおよび/またはフィルム状物の融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度が、265 deg C 以下であることを特徴とする請求項 1~6 のいずれかに記載のポリエステル製造方法。

【請求項 8】

該水処理工程(c)、該接触処理工程(d)あるいは該固相重合工程(f)へ供給されるポリエステル中に含まれるファインおよび/またはフィルム状物の、融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度が、265 deg C 以下であることを特徴とする請求項 1~7 のいずれかに記載のポリエステル製造方法。

【請求項 9】

該結晶性熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタル樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂からなる群から選ばれた少なくとも一種の樹脂であることを特徴とする請求項 1~8 のいずれかに記載のポリエステル製造方法。

【請求項 10】

ポリエステルが、極限粘度 0.55~1.30 デシリットル/グラムの主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエステルであることを特徴とする請求項 1~9 のいずれかに記載のポリエステル製造方法。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、飲料用ボトルをはじめとする中空成形体、フィルム、シートなどの成形体の素材として好適に用いられるポリエステルの製造方法に関するものであり、特に、透明性及び耐熱寸法安

stated in any of Claim 1 ~4 which is made feature

[Claim 6]

said water treatment step (c), said contact process step (d) or is supplied content of any of total content of fine content, film content, or fine content and film content of polyester which, is 300 ppm or less to said solid phase polymerization step (f) and manufacturing method of polyester which is stated in any of Claim 1 ~5 which is made feature

[Claim 7]

Most peak temperature of high temperature side of melting peak temperature of fine and/or film which is included in polyester which with removal process (e) such as said fine was treated, is 265 deg C or less and manufacturing method of polyester which is stated in any of Claim 1 ~6 which is made feature

[Claim 8]

said water treatment step (c), said contact process step (d) or, most peak temperature of high temperature side of the melting peak temperature of fine and/or film which is included in polyester which to said solid phase polymerization step (f) is supplied, is 265 deg C or less and manufacturing method of polyester which is stated in any of Claim 1 ~7 which is made feature

[Claim 9]

said crystalline thermoplastic resin, is resin of at least one kind which is chosen from group which consists of polyolefin resin, polyamide resin, polyacetal resin, polybutylene terephthalate resin and manufacturing method of polyester which is stated in any of Claim 1 ~8 which is made feature

[Claim 10]

polyester, main repeat unit of intrinsic viscosity 0.55~1.30 deciliter /gram is polyester which configuration is done from ethylene terephthalate and manufacturing method of polyester which is stated in the any of Claim 1 ~9 which is made feature

[Description of the Invention]

【0001】

[Technological Field of Invention]

As for this invention, being something regarding manufacturing method of polyester which is used for ideal as material of hollow molded article, film, sheet or other molded article which begins the beverage bottle, especially, it

定性に優れた中空成形体や透明性、滑り性および成形後の寸法安定性に優れたシート状物を与えるポリエステル製の製造方法に関するものである。

また、本発明は、中空成形体を成形する際に熱処理金型からの離型性が良好で、長時間連続成形性に優れたポリエステルの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートであるポリエステル(以下 PET と略称することがある)は、その優れた透明性、機械的強度、耐熱性、ガスバリア-性等の特性により、炭酸飲料、ジュース、ミネラルウォーター等の容器の素材として採用されており、その普及はめざましいものがある。

これらの用途において、ポリエステル製ボトルに高温で殺菌した飲料を熱充填したり、また飲料を充填後高温で殺菌したりするが、通常のポリエステル製ボトルでは、このような熱充填処理時等に収縮、変形が起こり問題となる。

ポリエステル製ボトルの耐熱性を向上させる方法として、ボトル口栓部を熱処理して結晶化度を高めたり、また延伸したボトルを熱固定させたりする方法が提案されている。

特に口栓部の結晶化が不十分であったり、また結晶化度のばらつきが大きい場合にはキャップとの密封性が悪くなり、内容物の漏れが生ずることがある。

【0003】

また、果汁飲料、ウ-ロン茶およびミネラルウォーターなどのように熱充填を必要とする飲料の場合には、プリフォームまたは成形されたボトルの口栓部を熱処理して結晶化する方法(特開昭 55-79237 号公報、特開昭 58-110221 号公報等に記載の方法)が一般的である。

このような方法、すなわち口栓部、肩部を熱処理して耐熱性を向上させる方法は、結晶化処理をする時間・温度が生産性に大きく影響し、低温でかつ短時間で処理できる、結晶化速度が速い PET であることが好ましい。

is something regarding manufacturing method of polyester which gives hollow molded article which is superior in transparency and dimensional stability on heating and sheet which is superior in dimensional stability after transparency, lubricity and formation.

In addition, this invention, when hollow molded article forming, mold release property from the thermal processing mold being satisfactory, is something regarding manufacturing method of the polyester which is superior in lengthy continuous molding property .

【0002】

[Prior Art]

polyester (Below PET abbreviates is. ) where main repeat unit is ethylene terephthalate is adopted as for the spread are remarkable ones that with transparency, mechanical strength, heat resistance, gas barrier property or other characteristic which is superior, as material of carbonated beverage, juice, mineral water or other container .

In these application, in polyester bottle beverage which sterilization is done the hot filling is done with high temperature, in addition beverage after being filled sterilization is done with high temperature, but with conventional polyester bottle, contraction and deformation happen this kind of hot filling treatment time and etc become problem .

thermal processing doing bottle mouth part heat resistance of polyester bottle as method which improves, heat-set is done method which has been proposed the bottle which raises degree of crystallization, in addition draws.

Especially, crystallization of mouth part being insufficient, in addition when scatter of degree of crystallization is large, sealing property of cap becomes bad, a leak of contents occurs, is.

【0003】

In addition, fruit juice beverage, oolong tea and mineral water or other way in case of beverage which needs hot filling, preform or thermal processing doing mouth part of bottle which formed, method (method which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 55-79237 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-110221 disclosure etc) which crystallization is done is general.

This kind of method. Namely thermal processing doing mouth part, shoulder part, heat resistance time \* temperature which does crystallization process can have an influence method which improves, on productivity largely, with low temperature and can treat with short time, it is a PET where crystallization rate is fast, it is desirable .

一方、胴部についてはボトル内容物の色調を悪化させないように、成形時の熱処理を施しても透明であることが要求されており、口栓部と胴部では相反する特性が必要である。

【0004】

また、ボトル胴部の耐熱性を向上させるため、例えば、特公昭 59-6216 号公報に見られる通り、延伸ブロー金型の温度を高温にして熱処理する方法が採られる。

しかし、このような方法によって同一金型を用いて多数のボトル成形を続けると、長時間の運転に伴って得られるボトルが白化して透明性が低下し、商品価値のないボトルしか得られなくなる。

これは金型表面に PET に起因する付着物が付き、その結果金型汚れとなり、この金型汚れがボトルの表面に転写するためであることが分かった。

特に、近年では、ボトルの小型化とともに成形速度が高速化されてきており、生産性の面から口栓部の結晶化のための加熱時間短縮や金型汚れはより大きな問題となってきた。

【0005】

また、PET をシート状に押し出し、これを真空成形して得た成形体に食品を充填後同一素材からなる蓋をし放置しておくとき収縮が起こり蓋の開封性が悪くなったり、また該成形体を長期間放置しておくとき収縮が起こり蓋が出来なくなったりする。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

このような問題を解決するために種々の提案がなされている。

例えば、ポリエチレンテレフタレートにカオリン、タルク等の無機核剤を添加する方法(特開昭 56-2342 号公報、特開昭 56-21832 号公報)、モンタン酸ワックス塩等の有機核剤を添加する方法(特開昭 57-125246 号公報、特開昭 57-207639 号公報)があるが、これらの方法は異物やくもりの発生を伴い実用化には問題がある。

On one hand, concerning shaft color of bottle contents in order notto deteriorate, administering thermal processing when forming, it is a transparent ,we are required , with mouth part and shaft characteristic which reciprocal is done is necessary.

【0004】

In addition, as at heat resistance of bottle shaft in order to improve, beenable to look in for example Japan Examined Patent Publication Sho 59-6216disclosure , method which thermal processing is done is takenwith temperature of drawing blowing mold as high temperature .

But, when multiple bottle molding is continued with this kind of method making use ofsame mold , bottle which is acquired attendant upon driving the lengthy doing, whitening to decrease, only bottle which does not have commercial value it can acquire transparency and becomes.

As for this deposit which originates in PET in mold surface wasattached, as a result became mold fouling , is, because this mold fouling copiesto surface of bottle , understood .

Especially, recently, with miniaturization of bottle molding speed has beendone acceleration , heating time shortening and mold fouling for crystallization of the mouth part have become a larger problem from aspect of productivity .

【0005】

In addition, when after being filled when it does lid whichconsists of same material and leaves contraction happens and the unsealing property of lid becomes bad, in addition said molded article long period itleaves foodstuff in molded article which vacuum forming doing extrusion , this in the sheet , acquires PET contraction happens and lid becomesimpossible.

【0006】

【Problems to be Solved by the Invention】

various proposition has done in order to solve this kind of problem .

method which adds kaolin , talc or other inorganic nucleating agent to for example polyethylene terephthalate (Japan Unexamined Patent Publication Showa 56-2342disclosure , Japan Unexamined Patent Publication Showa 56-21832disclosure ), there is a method (Japan Unexamined Patent Publication Showa 57-125246disclosure , Japan Unexamined Patent Publication Showa 57-207639disclosure )which adds montan acid wax salt or other organic nucleating agent , but these method accompany occurrence of the foreign matter and haze and is a problem in utilization.

また、原料ポリエステルに、該ポリエステルから溶融成形して得たポリエステル成形体を粉砕した処理ポリエステルの添加する方法(特開平 5-105807 号公報)があるが、この方法は溶融成形粉砕という余分な工程が必要であり、さらにこのような後工程でポリエステル以外の夾雑物が混入する危険性があり、経済的および品質的に好ましい方法ではない。

また、耐熱性樹脂製ピースを口栓部に挿入する方法(特開昭 61-259946 号公報、特開平 2-269638 号公報)が提案されているが、ボトルの生産性が悪く、また、リサイクル性にも問題がある。

[0007]

また、PET チップを流動条件下にポリエチレン部材と接触させることによる PET の結晶化速度の改質法(特開平 9-71639 号公報)や、同様の条件下にポリプロピレン系樹脂またはポリアミド系樹脂からなる部材と接触させることによる PET の結晶化速度の改質法(特開平 11-209492 号公報)が提案されているが、このような方法によっても安定した結晶化速度や透明性を得るのが非常に難しいことが分かった。

[0008]

本発明は、上記従来の方法の有する問題点を解決し、透明性及び耐熱寸法安定性の優れた成形体、特に耐熱性中空成形体を効率よく生産することができ、また金型を汚すことの少ない長時間連続成形性に優れたポリエステルの製造方法を提供することを目的とする。

[0009]

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明のポリエステルの製造方法は、芳香族ジカルボン酸またはその機能的誘導体とグリコールまたはその機能的誘導体とをエステル化またはエステル交換する低重合体製造工程(a)、該低重合体製造工程で得られた低重合体を溶融重合する溶融重合工程(b)、該溶融重合工程で得られたポリエステルを水と接触処理させる水処理工程(c)、該水処理工程で得られたポリエステルの結晶性熱可塑性樹脂からなる部材と接触処理する接触処理工程(d)、該接触処理工程で得られたポ

In addition, in starting material polyester, melt molding doing from said polyester, there is a method (Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-105807 disclosure) which adds treatment polyester which polyester molded article which it acquires powder fragment is done, but as for this method excess step, melt molding powder fragment being necessary, furthermore is a risk which impurity other than the polyester mixes with this kind of postprocessing, it is not a preferred method in economical or qualitative.

In addition, method (Japan Unexamined Patent Publication Showa 61-259946 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 2-269638 disclosure) which inserts heat resistant resin make piece in the mouth part is proposed, but productivity of bottle is bad, in addition, is a problem even in recycleable.

[0007]

In addition, by fact that it contacts with polyethylene part material under flow condition improvement method of crystallization rate of PET (Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-71639 disclosure) and, the improvement method (Japan Unexamined Patent Publication Hei 11-209492 disclosure) of crystallization rate of PET has been proposed PET chip by the fact that it contacts with member which consists of polypropylene resin or polyamide resin under similar condition, but It is very difficult to obtain crystallization rate and transparency which are stabilized even with this kind of method understood.

[0008]

manufacturing method of polyester which is superior in lengthy continuous molding property whose it is few this invention to solve problem which above-mentioned conventional method has, to produce molded article, especially heat resistance hollow molded article where transparency and dimensional stability on heating are superior efficiently to be possible, in addition to pollute mold is offered makes objective.

[0009]

【Means to Solve the Problems】

In order to achieve above-mentioned objective, as for manufacturing method of the polyester of this invention, aromatic dicarboxylic acid or functional derivative and glycol or low molecular weight polymer production step which functional derivative esterification or transesterification is done (a), melt condensation polymerization step which low molecular weight polymer which is acquired with said low molecular weight polymer production step melt condensation polymerization is done (b), polyester which is acquired with said melt condensation polymerization step water and contact process water treatment step which is done (c), polyester



リエステルからファイン及び/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(e)とを含むことを特徴とする。

【0010】

この場合において、該溶融重縮合工程(b)と該水処理工程(c)の中間工程および/または該水処理工程(c)と該接触処理工程(d)の中間工程に、ファインおよび/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(g)を追加することができる。

【0011】

また本発明のポリエステルの製造方法は、芳香族ジカルボン酸またはその機能的誘導体とグリコールまたはその機能的誘導体とをエステル化またはエステル交換する低重合体製造工程(a)、該低重合体製造工程で得られた低重合体を溶融重縮合する溶融重縮合工程(b)、該溶融重縮合工程で得られたポリエステルを固相重合する固相重合工程(f)、該固相重合工程で得られたポリエステルを水と接触処理させる水処理工程(c)、該水処理工程で得られたポリエステルを結晶性熱可塑性樹脂からなる部材と接触処理する接触処理工程(d)、該接触処理工程で得られたポリエステルからファイン及び/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(e)とを含むことを特徴とする。

【0012】

この場合において、該溶融重縮合工程(b)と固相重合工程(f)の中間工程、固相重合工程(f)と該水処理工程(c)の中間工程あるいは該水処理工程(c)と該接触処理工程(d)の中間工程のうち少なくとも一つの中間工程に、ファインおよび/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(g)を追加することができる。

【0013】

この場合において、該ファイン等除去工程(e)で処理されたポリエステルのファイン含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイン含有量とフィルム状物含有量の合計含有量のいずれかの含有量が、300ppm以下であることができる。

【0014】

which is acquired with said water treatment step member and contact process which consist of crystalline thermoplastic resin contact process step which is done (d ), removal process (e ) such as fine which removes fine and/or film from polyester which is acquired with said contact process step is included, it makes feature.

【0010】

In this case putting, said melt condensation polymerization step (b ) with intermediate process and/or said water treatment step of said water treatment step (c ) (c ) with it can add removal process (g ) such as fine which removes fine and/or film to intermediate process of said contact process step (d ).

【0011】

In addition as for manufacturing method of polyester of this invention , aromatic dicarboxylic acid or functional derivative and glycol or low molecular weight polymer production step which functional derivative esterification or transesterification is done(a ), melt condensation polymerization step which low molecular weight polymer which is acquired with said low molecular weight polymer production step the melt condensation polymerization is done (b ), solid phase polymerization step which polyester which is acquired with the said melt condensation polymerization step solid phase polymerization is done (f ), polyester which is acquired with said solid phase polymerization step water and contact process water treatment step which is done (c ), polyester which is acquired with said water treatment step member and contact process which consist of crystalline thermoplastic resin contact process step which is done (d ), removal process (e ) such as fine which removes fine and/or film from polyester which is acquired with said contact process step is included, it makes feature.

【0012】

In this case putting, said melt condensation polymerization step (b ) with intermediate process , solid phase polymerization step of solid phase polymerization step (f ) (f ) with intermediate process or said water treatment step of said water treatment step (c ) (c ) with it can add removal process (g ) such as fine which removes fine and/or film to intermediate process of the inside at least one of intermediate process of said contact process step (d ).

【0013】

In this case putting, content of any of total content of fine content , film content , or fine content and film content of polyester which with removal process (e ) such as said fine was treated, is 300 ppm or less , but it is possible.

【0014】

ここで、ファインとは JIS-Z8801 による呼び寸法 1.7mm の金網をはった篩を通過したポリエステル粉末を意味し、またフィルム状物とは JIS-Z8801 による呼び寸法 5.6mm の金網をはった篩に残ったポリエステルのうち、2 個以上のチップが融着したり、あるいは正常な形状より大きく切断されたチップ状物を除去後のフィルム状物を意味し、これらの含有量は下記の測定法によって測定する。

## 【0015】

この場合において、該水処理工程(c)、該接触処理工程(d)あるいは該固相重合工程(f)へ供給されるポリエステルのファイン含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイン含有量とフィルム状物含有量の合計含有量のいずれかの含有量が、300ppm 以下であることができる。

## 【0016】

この場合において、該ファイン等除去工程(e)で処理されたポリエステル中に含まれるファインおよび/またはフィルム状物の融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度が、265 deg C 以下であることができる。

## 【0017】

ここで、下記に記載するように、ファインやフィルム状物の融点は示差走査熱量計(DSC)を用いて測定し、DSC の融解ピーク温度を融点と呼ぶ。

そして、この融点を表す融解ピークは、1 つ、またはそれ以上の複数の融解ピークから構成され、本発明では、融解ピークが 1 つの場合には、そのピーク温度を、また融解ピークが複数の場合には、これらの複数の融解ピークの内、最も高温側の融解ピーク温度を、「ファインまたはフィルム状物の融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度」と称して、実施例等においては「ファイン等の融点」とする。

## 【0018】

この場合において、該水処理工程(c)、該接触処理工程(d)あるいは該固相重合工程(f)へ供給されるポリエステル中に含まれるファインおよび/またはフィルム状物の、融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度が、265 deg C 以下であることができる。

## 【0019】

この場合において、該結晶性熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂からなる

Here, fine it calls with JIS -Z8801 and metal screen of dimension 1.7mm the\* it is it means in addition film calls fine powder of polyester which passes sieve , with JIS -Z8801 and \* is among polyester which remain on sieve , chip of 2 or more melt adhesion does the metal screen of dimension 5.6mm , Or chip ones which than normal geometry are more largely cut off it means film after removing, measures these content with thebelow-mentioned measurement method .

## 【0015】

In this case putting, said water treatment step (c) , said contact process step (d ) or is supplied the content of any of total content of fine content , film content , or fine content and the film content of polyester which, is 300 ppm or less to said solid phase polymerization step (f) , it is possible.

## 【0016】

In this case putting, most peak temperature of high temperature side of melting peak temperature of the fine and/or film which is included in polyester which with removal process (e ) such as said fine was treated, is 265 deg C or less, it is possible .

## 【0017】

As here, stated on description below, it measures melting point of the fine and film making use of differential scanning calorimeter (DSC ) , calls melting peak temperature of the DSC melting point .

And, melting peak which displays this melting point one , or configuration isdone from melting peak of plural above that, with this invention , when the melting peak is one , peak temperature , in addition when melting peak is the plurality , among melting peak of these plural , most "Most peak temperature of high temperature side of melting peak temperature of fine or film " with naming melting peak temperature of high temperature side , regarding Working Example etc "fine or other melting point " with does.

## 【0018】

In this case putting, said water treatment step (c) , said contact process step (d ) or, most peak temperature of high temperature side of melting peak temperature of fine and/or film which is included in polyester which to said solid phase polymerization step (f) is supplied, is 265 deg C or less, it is possible .

## 【0019】

In this case putting, said crystalline thermoplastic resin , is resin of at least one kind which is chosen from group which consists of polyolefin resin , polyamide resin , polyacetal

群から選ばれた少なくとも一種の樹脂であることができる。

[0020]

またこの場合において、ポリエステルが、極限粘度 0.55~1.30 デシリットル/グラムの主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエステルであることができる。

[0021]

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のポリエステルの製造方法は、芳香族ジカルボン酸またはその機能的誘導体とグリコールまたはその機能的誘導体とをエステル化またはエステル交換する低重合体製造工程(a)、該低重合体製造工程で得られた低重合体を熔融重縮合する熔融重縮合工程(b)、該熔融重縮合工程で得られたポリエステルの水と接触処理させる水処理工程(c)、該水処理工程で得られたポリエステルを結晶性熱可塑性樹脂からなる部材と接触処理する接触処理工程(d)、該接触処理工程で得られたポリエステルからファイン及び/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(e)を含む。

[0022]

また本発明のポリエステルの製造方法は、芳香族ジカルボン酸またはその機能的誘導体とグリコールまたはその機能的誘導体とをエステル化またはエステル交換する低重合体製造工程(a)、該低重合体製造工程で得られた低重合体を熔融重縮合する熔融重縮合工程(b)、該熔融重縮合工程で得られたポリエステルの固相重縮合する固相重縮合工程(f)、該固相重縮合工程で得られたポリエステルの水と接触処理させる水処理工程(c)、該水処理工程で得られたポリエステルの結晶性熱可塑性樹脂からなる部材と接触処理する接触処理工程(d)、該接触処理工程で得られたポリエステルからファイン及び/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(e)を含む。

[0023]

resin, polybutylene terephthalate resin, it is possible.

[0020]

In addition in this case putting, polyester, main repeat unit of the intrinsic viscosity 0.55~1.30 deciliter /gram is polyester which configuration is done from ethylene terephthalate, it is possible.

[0021]

[Embodiment of the Invention]

You explain in detail below, concerning this invention.

As for manufacturing method of polyester of this invention, aromatic dicarboxylic acid or functional derivative and glycol or low molecular weight polymer production step which functional derivative esterification or transesterification is done (a), melt condensation polymerization step which low molecular weight polymer which is acquired with said low molecular weight polymer production step melt condensation polymerization is done (b), polyester which is acquired with said melt condensation polymerization step water and contact process the water treatment step which is done (c), polyester which is acquired with said water treatment step the member and contact process which consist of crystalline thermoplastic resin contact process step which is done (d), removal process (e) such as fine which removes fine and/or film from polyester which is acquired with said contact process step is included.

[0022]

In addition as for manufacturing method of polyester of this invention, aromatic dicarboxylic acid or functional derivative and glycol or low molecular weight polymer production step which functional derivative esterification or transesterification is done (a), melt condensation polymerization step which low molecular weight polymer which is acquired with said low molecular weight polymer production step the melt condensation polymerization is done (b), solid phase polymerization step which polyester which is acquired with the said melt condensation polymerization step solid phase polymerization is done (f), polyester which is acquired with said solid phase polymerization step water and contact process water treatment step which is done (c), polyester which is acquired with said water treatment step member and contact process which consist of crystalline thermoplastic resin contact process step which is done (d), removal process (e) such as fine which removes fine and/or film from polyester which is acquired with said contact process step is included.

[0023]

本発明に係るポリエステルは、好ましくは、主として芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とから得られる結晶性ポリエステルであり、さらに好ましくは、芳香族ジカルボン酸単位が酸成分の 85 モル%以上含むポリエステルであり、特に好ましくは、芳香族ジカルボン酸単位が酸成分の 95 モル%以上含むポリエステルである。

[0024]

本発明に係るポリエステルを構成する芳香族ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニール-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びその機能的誘導体等が挙げられる。

[0025]

また本発明に係るポリエステルを構成するグリコール成分としては、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコール等が挙げられる。

[0026]

前記ポリエステル中に共重合して使用される酸成分としては、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸、ジフェニール-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸、オキシカブロン酸等のオキシ酸及びその機能的誘導体、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸、ダイマ-酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸及びその機能的誘導体などが挙げられる。

[0027]

前記ポリエステル中に共重合して使用されるグリコール成分としては、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコール、ビスフェノール A、ビスフェノール A のアルキレンオキサイド付加物等の芳香族グリコール、ポリエチレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリアルキレングリコールなどが挙げられる。

[0028]

さらに、ポリエステルが実質的に線状である範囲内で多官能化合物、例えばトリメリット酸、トリ

As for polyester which relates to this invention, with crystalline polyester which is acquired from aromatic dicarboxylic acid component and glycol component mainly preferably, furthermore preferably, aromatic dicarboxylic acid unit 85 mole % or more of acid component with polyester which is included, the particularly preferably, aromatic dicarboxylic acid unit 95 mole % or more of acid component is polyester which is included.

[0024]

You can list terephthalic acid, 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, diphenyl -4,4'-dicarboxylic acid, diphenoxy ethane dicarboxylic acid or other aromatic dicarboxylic acid and its functional derivative etc configuration is done polyester which relates to this invention as aromatic dicarboxylic acid component which.

[0025]

In addition you can list ethyleneglycol, trimethylene glycol, tetramethylene glycol, cyclohexane dimethanol or other cycloaliphatic glycol etc configuration is done polyester which relates to this invention as glycol component which.

[0026]

Copolymerizing in aforementioned polyester, you can list terephthalic acid, 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, isophthalic acid; diphenyl -4,4'-dicarboxylic acid, diphenoxy ethane dicarboxylic acid or other aromatic dicarboxylic acid, p-hydroxybenzoic acid, hydroxycaproic acid or other oxyacid and its functional derivative, adipic acid, sebacic acid, succinic acid, glutaric acid, dimer acid or other aliphatic dicarboxylic acid and its functional derivative, hexahydroterephthalic acid, hexahydroisophthalic acid, cyclohexane dicarboxylic acid or other cycloaliphatic dicarboxylic acid and its functional derivative etc as acid component which is used.

[0027]

Copolymerizing in aforementioned polyester, you can list alkylene oxide adduct or other aromatic glycol, polyethylene glycol, polybutylene glycol or other polyalkylene glycol etc of ethyleneglycol, trimethylene glycol, tetramethylene glycol, diethylene glycol, neopentyl glycol or other aliphatic glycol, cyclohexane dimethanol or other cycloaliphatic glycol, bisphenol A, bisphenol A as glycol component which is used.

[0028]

Furthermore, it is possible to copolymerize polyfunctional compound, for example trimellitic acid, trimesic acid,

メシン酸、ピロメリット酸、トリカルバリル酸、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロルプロパン等を共重合してもよく、また単官能化合物、例えば安息香酸、ナフトエ酸等を共重合させてもよい。

[0029]

本発明に係るポリエステルの一好ましい例は、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエステルであり、さらに好ましくはエチレンテレフタレート単位を 85 モル%以上含む線状ポリエステルであり、特に好ましいのはエチレンテレフタレート単位を 95 モル%以上含む線状ポリエステル、即ち、ポリエチレンテレフタレート(以下、PET と略称)である。

[0030]

また本発明に係るポリエステルの好ましい他の一例は、主たる繰返し単位がエチレン-2, 6-ナフタレートから構成されるポリエステルであり、さらに好ましくはエチレン-2, 6-ナフタレート単位を 85 モル%以上含む線状ポリエステルであり、特に好ましいのは、エチレン-2, 6-ナフタレート単位を 95 モル%以上含む線状ポリエステル、即ち、ポリエチレンナフタレートである。

[0031]

また本発明に係るポリエステルの好ましいその他の例としては、プロピレンテレフタレート単位を 85 モル%以上含む線状ポリエステル、1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート単位を 85 モル%以上含む線状ポリエステル、またはブチレンテレフタレート単位を 85 モル%以上含む線状ポリエステルである。

[0032]

上記のポリエステルは、従来公知の製造方法によって製造することが出来る。

即ち、PET の場合には、テレフタル酸とエチレングリコール及び必要により他の共重合成分を直接反応させて水を留去しエステル化した後、減圧下に重縮合を行う直接エステル化法、または、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコール及び必要により他の共重合成分を反応させてメチルアルコールを留去しエステル交換させた後、減圧下に重縮合を行うエステル交換法により製造される。

さらに必要に応じて極限粘度を増大させ、アセトアルデヒド含有量等を低下させる為に固相重合を行ってもよい。

pyromellitic acid, tri carbaryl acid, glycerine, pentaerythritol, trimethylolpropane etc inside therange where polyester is linear state substantially, in addition tocopolymerize monofunctional compound, for example benzoic acid, naphthoic acid etc is possible.

[0029]

As for one example where polyester relating to this invention is desirable, main repeat unit with polyester which configuration is done, furthermore with linear polyester which preferably ethylene terephthalate unit 85 mole % or more is included, as for especially being desirable is linear polyester, namely polyethylene terephthalate (Below, PET and abbreviation) which ethylene terephthalate unit 95 mole % or more is included from ethylene terephthalate.

[0030]

In addition as for other one example where polyester which relates to this invention is desirable, main repeat unit with polyester which configuration is done, furthermore with linear polyester which preferably ethylene -2, 6 -naphthalate unit 85 mole % or more is included, as for especially being desirable, is linear polyester, namely the polyethylene naphthalate which ethylene -2, 6 -naphthalate unit 95 mole % or more are included from ethylene -2, 6 -naphthalate.

[0031]

In addition it is a linear polyester which linear polyester, or butylene terephthalate unit which linear polyester, 1,4-cyclohexane dimethylene terephthalate unit which propylene terephthalate unit 85 mole % or more is included 85 mole % or more is included 85 mole % or more is included as other examples where polyester which relates to the this invention is desirable.

[0032]

Produces above-mentioned polyester; is possible with manufacturing method of prior public knowledge.

Namely, in case of PET, other copolymer component reacting directly with terephthalic acid, and ethyleneglycol and necessity to remove water and the other copolymer component reacting esterification after doing, with direct esterification, or the dimethyl terephthalate and ethyleneglycol and necessity to do condensation polymerization under vacuum to remove methyl alcohol, after ester exchange, It is produced by transesterification method which does condensation polymerization under vacuum.

Furthermore increasing according to need intrinsic viscosity, acetaldehyde content etc it is possible to do solid phase polymerization in order to decrease.

固相重合前の結晶化促進のため、熔融重合ポリエステルを吸湿させたあと加熱結晶化させたり、また水蒸気を直接ポリエステルチップに吹きつけて加熱結晶化させたりしてもよい。

【0033】

前記熔融重縮合反応は、回分式反応装置で行っても良いし、また連続式反応装置で行っても良い。

これらいずれの方式においても、熔融重縮合反応は 1 段階で行っても良いし、また多段階に分けて行っても良い。

固相重合反応は、熔融重縮合反応と同様、回分式装置や連続式装置で行うことが出来る。

熔融重縮合と固相重合は連続で行っても良いし、分割して行ってもよい。

【0034】

以下にはポリエチレンテレフタレート为例にして連続方式での好ましい製造方法の一例について説明する。

まず、エステル化反応により低重合体を製造する場合について説明する。

テレフタル酸またはそのエステル誘導体 1 モルに対して 1.02~1.5 モル、好ましくは 1.03~1.4 モルのエチレングリコールが含まれたスラリーを調整し、これをエステル化反応工程に連続的に供給する。

【0035】

エステル化反応は、少なくとも 2 個のエステル化反応器を直列に連結した多段式装置を用いてエチレングリコールが還流する条件下で、反応によって生成した水またはアルコールを精留塔で系外に除去しながら実施する。

第 1 段目のエステル化反応の温度は 240~270 deg C、好ましくは 245~265 deg C、圧力は 0.2~3kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは 0.5~2kg/cm<sup>2</sup>G である。

最終段目のエステル化反応の温度は通常 250~280 deg C 好ましくは 255~275 deg C であり、圧力は通常 0~1.5kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは 0~1.3kg/cm<sup>2</sup>G である。

3 段階以上で実施する場合には、中間段階のエステル化反応の反応条件は、上記第 1 段目の

Because of crystallization promotion before solid phase polymerization, absorbed moisture after doing, the melt polymerization polyester, thermal crystallization doing in addition blowing water vapor to polyester chip directly thermal crystallization it is possible to do.

【0033】

It is good doing aforementioned melt condensation polymerization reaction, with batch equipment and, in addition it is good doing with continuous reaction device.

And it is good regarding these whichever system doing melt condensation polymerization reaction with single step and, in addition dividing into multiple steps, it is good doing.

Similarity to melt condensation polymerization reaction, it does solid phase polymerization reaction, with batch equipment or continuous equipment, it is possible.

melt condensation polymerization and solid phase polymerization are good doing with continuation and, dividing, it is possible to do.

【0034】

With polyethylene terephthalate as example you explain below with continuous method is desirable concerning one example of manufacturing method where.

First, when low molecular weight polymer is produced with esterification reaction being attached, you explain.

You adjust slurry where ethyleneglycol of 1.02 - 1.5 mole, preferably 1.03~1.4mole is included terephthalic acid or vis-a-vis ester derivative 1mole this supply to continuous in the esterification reaction step.

【0035】

While ethyleneglycol under condition which reflux is done, with the rectification column removing water or alcohol which is formed with reaction in outside the system, making use of multistage device which connects esterification reactor of at least two to the linear array it executes esterification reaction.

As for temperature of esterification reaction of first step as for 240 - 270 deg C, preferably 245~265 deg C, pressure they are 0.2 - 3 kg/cm<sup>2</sup>G, preferably 0.5~2kg/cm<sup>2</sup>G.

As for temperature of esterification reaction of last step with usually 250 - 280 deg C preferably 255~275 deg C, as for pressure they are usually 0 - 1.5 kg/cm<sup>2</sup>G, preferably 0~1.3kg/cm<sup>2</sup>G.

When it executes with 3 steps or more, reaction condition of esterification reaction of intermediate stage is reaction

反応条件と最終段目の反応条件の間の条件である。

これらのエステル化反応の反応率の上昇は、それぞれの段階で滑らかに分配されることが好ましい。

最終的にはエステル化反応率は 90%以上、好ましくは 93%以上に達することが望ましい。

これらのエステル化反応により分子量 500~5000 程度の低重合体が得られる。

[0036]

上記エステル化反応は原料としてテレフタル酸を用いる場合は、テレフタル酸の酸としての触媒作用により無触媒でも反応させることができるが重縮合触媒の共存下に実施してもよい。

[0037]

また、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ベンジルジメチルアミンなどの第 3 級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラ-n-ブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウムなどの水酸化第 4 級アンモニウムおよび炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウムなどの塩基性化合物を少量添加して実施すると、ポリエチレンテレフタレートの主鎖中のジオキシエチレンテレフタレート成分単位の割合を比較的低水準(全ジオール成分に対して 5 モル%以下)に保持できるので好ましい。

[0038]

次に、エステル交換反応によって低重合体を製造する場合は、テレフタル酸ジメチル 1 モルに対して 1.1~1.6 モル、好ましくは 1.2~1.5 モルのエチレングリコールが含まれた溶液を調整し、これをエステル交換反応工程に連続的に供給する。

[0039]

エステル交換反応は、1~2 個のエステル交換反応器を直列に連結した装置を用いてエチレングリコールが還留する条件下で、反応によって生成したメタノールを精留塔で系外に除去しながら実施する。

第 1 段目のエステル交換反応の温度は 180~250 deg C、好ましくは 200~240 deg C である。

最終段目のエステル交換反応の温度は通常 230~270 deg C、好ましくは 240~265 deg C であり、エステル交換触媒として、Zn,Cd,Mg,Mn,Co,Ca,Ba などの脂肪酸塩、炭酸

condition of above-mentioned first step and condition between reaction condition of last step .

As for rise of reaction ratio of these esterification reaction , with respective step is distributed in smooth is desirable .

As for finally as for esterification reaction ratio it reaches to 90% or more , preferably 93% or more , it is desirable .

low molecular weight polymer of molecular weight 500~5000 extent is acquired by these esterification reaction .

[0036]

When terephthalic acid is used as starting material , it can react above-mentioned esterification reaction even with no catalyst with catalysis as acid of terephthalic acid , but it is possible to execute under coexisting of condensation catalyst .

[0037]

In addition, trace addition doing triethylamine , tri- n- butylamine , benzyl dimethyl amine or other tertiary amine , tetraethyl ammonium hydroxide , hydroxide tetra -n- butyl ammonium , trimethyl benzyl ammonium hydroxide or other quaternary ammonium hydroxide and lithium carbonate , sodium carbonate , potassium carbonate , sodium acetate or other basic compound , when it executes , because you can keep ratio of dioxyethylene terephthalate component unit in main chain of polyethylene terephthalate relatively in low level (Vis-a-vis total diol component 5 mole % or less ) , it is desirable .

[0038]

When next , low molecular weight polymer is produced with transesterification , you adjust solution where ethyleneglycol of 1.1 - 1.6 mole , preferably 1.2~1.5 mole is included vis-a-vis dimethyl terephthalate 1 mole this supply to continuous in transesterification step .

[0039]

While ethyleneglycol under condition which \* stopping is done , with the rectification column removing methanol which is formed with reaction in outside the system , making use of device which connects ester exchange reactor 1 - 2 to linear array it executes transesterification .

temperature of transesterification of first step is 180 - 250 deg C , preferably 200~240 deg C .

temperature of transesterification of last step usually with 230 - 270 deg C , preferably 240~265 deg C , uses Zn , Cd , Mg , Mn , Co , Ca , Ba or other aliphatic acid salt , carbonate and Pb , Zn , Sb , Geoxide etc as ester exchange

塩や Pb, Zn, Sb, Ge 酸化物等を用いる。

これらのエステル交換反応により分子量約 200~500 程度の低重合体を得られる。

ここで、低重合体製造工程(a)とは、前記のエステル化反応またはエステル交換反応によって低重合体を得る工程をいう。

[0040]

次いで得られた低重合体は多段階の液相縮重合工程に供給される。

重縮合反応条件は、第 1 段階目の重縮合の反応温度は 250~290 deg C、好ましくは 260~280 deg C であり、圧力は 500~20Torr、好ましくは 200~30Torr で、最終段階の重縮合反応の温度は 265~300 deg C、好ましくは 275~295 deg C であり、圧力は 10~0.1Torr、好ましくは 5~0.5Torr である。

3 段階以上で実施する場合には、中間段階の重縮合反応の反応条件は、上記第 1 段階目の反応条件と最終段階目の反応条件の間の条件である。

これらの重縮合反応工程の各々において到達される極限粘度の上昇の度合は滑らかに分配されることが好ましい。

[0041]

重縮合反応は、重縮合触媒を用いて行う。

重縮合触媒としては、Ge、Sb、Ti、または Al の化合物が用いられるが、Ge 化合物と Ti 化合物、Ge 化合物と Al 化合物、Sb 化合物と Ti 化合物、Sb 化合物と Ge 化合物の混合触媒の使用も好都合である。

これらの化合物は、粉体、水溶液、エチレングリコール溶液、エチレングリコールのスラリー等として反応系に添加される。

[0042]

Ge 化合物としては、無定形二酸化ゲルマニウム、結晶性二酸化ゲルマニウム粉末またはエチレングリコールのスラリー、結晶性二酸化ゲルマニウムを水に加熱溶解した溶液またはこれにエチレングリコールを添加加熱処理した溶液等が使用されるが、特に本発明で用いるポリエステルを得るには二酸化ゲルマニウムを水に加熱溶解した溶液、またはこれにエチレングリコールを添加加熱した溶液を使用するのが好ましい。

catalyst .

low molecular weight polymer of molecular weight approximately 200 - 500 extent is acquired by these transesterification .

Here, low molecular weight polymer production step (a) with, it is step which obtains low molecular weight polymer with aforementioned esterification or transesterification .

[0040]

low molecular weight polymer which is acquired next is supplied to liquid phase condensation polymerization step of the multiple steps .

As for condensation polymerization condition , as for reaction temperature of condensation polymerization of first step with 250- 290 deg C, preferably 260~280 deg C, as for pressure with 500 - 20 Torr , preferably 200~30Torr , as for temperature of condensation polymerization of final step with 265 - 300 deg C, preferably 275~295 deg C, as for pressure they are 10 - 0.1 Torr , preferably 5~0.5Torr .

When it executes with 3 steps or more , reaction condition of condensation polymerization of intermediate stage is reaction condition of above-mentioned first step and condition between reaction condition of last step .

extent of rise of intrinsic viscosity which arrives in each of these condensation polymerization step is distributed in smooth is desirable.

[0041]

It does condensation polymerization , making use of condensation catalyst .

As condensation catalyst , it can use compound of Ge, Sb, Ti, or Al , but also use of mixed catalyst of Ge compound and Ticomponent , Ge compound and Al compound , Sb compound and the Ticomponent , Sb compound and Ge compound is conducive .

These compound are added to reaction system as slurry etc of powder , aqueous solution , ethyleneglycol solution , ethyleneglycol .

[0042]

As Ge compound , slurry , crystalline germanium dioxide of irregular germanium dioxide , crystalline germanium dioxide powder or ethyleneglycol solution which the thermal decomposition is done or solution etc which ethyleneglycol addition heat treatment is done is used for water in this, but to obtain polyester which is used with especially this invention , germanium dioxide in water solution , which thermal decomposition is done or it is desirable in this to use solution which it adds heat ethyleneglycol .



これらの重縮合触媒はエステル化工程中に添加することができる。

Ge 化合物を使用する場合、その使用量はポリエステル樹脂中の Ge 残存量として 10~150ppm、好ましくは 13~100ppm、更に好ましくは 15~70ppm である。

[0043]

Ti 化合物としては、テトラエチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-プロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート等のテトラアルキルチタネートおよびそれらの部分加水分解物、蓚酸チタニル、蓚酸チタニルアンモニウム、蓚酸チタニルナトリウム、蓚酸チタニルカリウム、蓚酸チタニルカルシウム、蓚酸チタニルストロンチウム等の蓚酸チタニル化合物、トリメリット酸チタン、硫酸チタン、塩化チタン等が挙げられる。

Ti 化合物は、生成ポリマ-中の Ti 残存量として 0.1~10ppm の範囲になるように添加する。

[0044]

Sb 化合物としては、三酸化アンチモン、酢酸アンチモン、酒石酸アンチモン、酒石酸アンチモンカリ、オキシ塩化アンチモン、アンチモングリコレート、五酸化アンチモン、トリフェニルアンチモン等が挙げられる。

Sb 化合物は、生成ポリマ-中の Sb 残存量として 50~250ppm の範囲になるように添加する。

[0045]

また、Al 化合物としては、蟻酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、蓚酸アルミニウム等のカルボン酸塩、酸化物、水酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、炭酸アルミニウム等の無機酸塩、アルミニウムメキサイド、アルミニウムエトキサイド等のアルミニウムアルコキサイド、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセト等とのアルミニウムキレート化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物およびこれらの部分加水分解物等があげられる。

これらのうち酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、およびアルミニウムアセチルアセトネートが特に好ましい。

Al 化合物は、生成ポリマ-中の Al 残存量として 5~200ppm の範囲になるように添加する。

[0046]

It can add these condensation catalyst in esterification step .

When Gecomound is used, amount used 10 - 150 ppm , preferably 13~100ppm , furthermore is the preferably 15~70ppm as Geresidual amount in polyester resin .

[0043]

As Ticomound , you can list tetraethyl titanate , tetraisopropyl titanate , tetra -n- propyl titanate , tetra -n- butyl titanate or other tetraalkyl titanate and those partial hydrolysis product , oxalic acid titanyl , oxalic acid titanyl ammonium , oxalic acid titanyl sodium , oxalic acid titanyl potassium , oxalic acid titanyl calcium , oxalic acid titanyl strontium or other oxalic acid titanyl compound , titanium trimellitate , titanium sulfate , titanium chloride etc.

In order to become range of 0.1 - 10 ppm as Tiresidual amount in produced polymer ,it adds Ticomound .

[0044]

As Sb compound , you can list antimony trioxide , antimony acetate , antimony tartrate , potassium antimony tartrate , antimony oxychloride , antimony glycolate , antimony pentoxide , triphenyl antimony etc.

In order to become range of 50 - 250 ppm as Sb residual amount in produced polymer ,it adds Sb compound .

[0045]

In addition, you can list aluminum chelate compound , trimethyl aluminum , triethyl aluminum or other organo-aluminum compound and these partial hydrolysis product etc of formic acid aluminum , aluminum acetate , propanoic acid aluminum , oxalic acid aluminum or other carbonate , oxide , aluminum hydroxide , aluminum chloride , hydroxide aluminum chloride , aluminum carbonate or other inorganic acid salt , aluminum methoxide , aluminum ethoxide or other aluminum alkoxide , aluminum acetylacetonate , aluminum acetyl acetate etc as Al compound .

aluminum acetate , aluminum chloride , aluminum hydroxide , hydroxide aluminum chloride , and aluminum acetylacetonate among these especially are desirable.

In order to become range of 5 - 200 ppm as Al residual amount in produced polymer ,it adds Al compound .

[0046]

また、本発明のポリエステル製造においては、アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を併用してもよい。

アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は、これら元素の酢酸塩等のカルボン酸塩、アルコキサイド等があげられ、粉体、水溶液、エチレングリコール溶液等として反応系に添加される。

アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は、生成ポリマ-中のこれらの元素の残存量として 1~50ppm の範囲になるように添加する。

【0047】

また、安定剤として種々の P 化合物を使用することができる。

本発明で使用される P 化合物としては、リン酸、亜リン酸およびそれらの誘導体等が挙げられる。

具体例としてはリン酸、リン酸トリメチルエステル、リン酸トリエチルエステル、リン酸トリブチルエステル、リン酸トリフェニルエステル、リン酸モノメチルエステル、リン酸ジメチルエステル、リン酸モノブチルエステル、リン酸ジブチルエステル、亜リン酸、亜リン酸トリメチルエステル、亜リン酸トリエチルエステル、亜リン酸トリブチルエステル等であり、これらは単独で使用してもよく、また 2 種以上を併用してもよい。

P 化合物は、生成ポリマ-中の P 残存量として 1~1000ppm の範囲になるように前記のポリエステル生成反応工程の任意の段階で添加することができる。

【0048】

前記の最終重縮合反応器より得られた熔融ポリエステルは、ダイスより水中に押出されて水中でカットする方式、あるいは大気中に押出された後、直ちに冷却水で冷却しながらカットする方式等によってチップ化される。

ここで、熔融重縮合工程(b)とは、低重合体製造工程(a)終了後から、最終熔融重縮合反応器よりダイスを経由して吐出された熔融ポリエステルのチップ化する段階までを言い、サイロ等の熔融重縮合チップ貯蔵装置を含んでもよい。

【0049】

In addition, it is possible to jointly use alkali metal compound or alkaline earth metal compound at time of producing polyester of this invention .

As for alkali metal compound or alkaline earth metal compound , acetate or other carbonate , alkoxide etc of these element is listed, is added to reaction system as powder , aqueous solution , ethyleneglycol solution etc.

In order to become range of 1 - 50 ppm in produced polymer remain and others as residual amount of element , it adds alkali metal compound or alkaline earth metal compound .

【0047】

In addition, various P compound can be used as stabilizer .

You can list phosphoric acid , phosphorous acid and those derivative etc as P compound which is used with this invention .

It is possible to use, these with such as phosphoric acid , trimethyl phosphate ester , triethyl phosphate ester , tributyl phosphate ester , phosphoric acid tri phenyl ester , monomethyl phosphate ester , dimethyl phosphate ester , monobutyl phosphate ester , dibutyl phosphate ester , phosphorous acid , trimethyl phosphite ester , triethyl phosphite ester , tributyl phosphite ester with alone as the embodiment , in addition to jointly use 2 kinds or more is possible.

In order to become range of 1 - 1000 ppm as Presidual amount in produced polymer , it can add P compound , with step of option of the aforementioned polyester producing reaction step .

【0048】

From aforementioned final polycondensation reactor molten polyester which is acquired, from the die extrusion being done in underwater, while in system , or the atmosphere which it cuts off at underwater extrusion after being done, at once cooling with cooling water is done making into a chip with such as system which it cuts off.

Here, melt condensation polymerization step (b) with, from after low molecular weight polymer production step (a) ending, it is to the step which molten polyester which discharges via die from final melt condensation polymerization reaction vessel making into a chip is done, is possible to include silo or other melt condensation polymerization chip storage device .

【0049】

ポリエステルチップの形状は、シリンダ型、角型、球状または扁平な板状等の何れでもよく、その平均粒径は、通常 1.5~5mm、好ましくは 1.6~4.5mm、さらに好ましくは 1.8~4.0mm の範囲である。

例えば、シリンダ型の場合には、長さは 1.5~4mm、径は 1.5~4mm 程度であるのが実用的である。

球状粒子の場合には、最大粒子径が平均粒子径の 1.1~2.0 倍、最小粒子径が平均粒子径の 0.7 倍以上であるのが実用的である。

また、チップの重量は 15~30mg/個の範囲が実用的である。

【0050】

また、チップ化工程の冷却水中のナトリウムの含有量、マグネシウムの含有量、珪素の含有量及びカルシウムの含有量をそれぞれ N、M、S、C とした場合、下記の(1)~(4)の少なくとも一つを満足するようにして熔融重合ポリエステルのチップ化を行うのが好ましい。

N	≦	1.0 (ppm)	(1)
N	<=	1.0 (ppm)	(1)
M	≦	0.5 (ppm)	(2)
M	<=	0.5 (ppm)	(2)
S	≦	2.0 (ppm)	(3)
S	<=	2.0 (ppm)	(3)
C	≦	1.0 (ppm)	(4)
C	<=	1.0 (ppm)	(4)

これらの含有量の下限は経済的理由からそれぞれ独立に 0.1ppb 以上が好ましい。

また、冷却水中の粒径 1~25 μm の粒子は 0.1~50000 個/10ml 含む水であることが好ましい。

【0051】

前記の条件を外れる冷却水を用いた場合には、これらの金属含有化合物がポリエステルチップ表面に付着し、得られた最終のポリエステルの結晶化速度が非常に早く、またその変動が

geometry of chip of polyester, cylinder type, is good rectangular type, spherical shape or flat platelet or other whichever, average particle diameter usually 1.5 - 5 mm, preferably 1.6~4.5mm, furthermore is range of preferably 1.8~4.0mm.

In case of for example cylinder type, as for length as for 1.5 - 4 mm, diameters fact that they are 1.5 - 4 mm extent is practical.

In case of spherical particle, maximum particle diameter fact that 1.1 - 2.0 times, minimum particle diameter of the average particle diameter are 0.7 times or more of average particle diameter is practical.

In addition, weight of chip 15 - 30 mg / range is practical.

【0050】

In addition, when content of content, silicon of content, magnesium of the sodium in cooling water of making into a chip step and content of calcium is designated as N, M, S, C respectively, it is desirable to do making into a chip of melt condensation polymerization polyester, description below (1) - to satisfy at least one of (4).

lower limit of these content from economic reason 0.1 ppb or more is desirable in the respective independence.

In addition, particle of particle diameter 1~25 μm in cooling water 0.1 - 50000/ 10 ml is water which is included, it is desirable.

【0051】

When aforementioned condition cooling water which comes off is used, these metal-containing compound deposit in polyester chip surface, crystallization rate of polyester of final which is acquired becomes quick, in addition fluctuation

大きくなり好ましくない。

【0052】

前記の熔融重縮合ポリエステルは用途によって所望の極限粘度にすることができ、0.55~0.90dl/g であることが好ましい。

より好ましくは 0.60~0.85dl/g であり、さらに好ましくは 0.65~0.80dl/g の範囲である。

【0053】

前記のようにして該熔融重縮合工程(b)を経たポリエステルは、水処理工程(d)あるいは後記の固相重合工程(f)に送られる。

【0054】

低フレーバ飲料用耐熱容器や飲料用金属缶の内面用フィルム等のように低アセトアルデヒド含有量や低環状 3 量体含有量を要求される場合は、このようにして得られた熔融重縮合ポリエステルは固相重合される。

前記のポリエステルを従来公知の方法によって固相重合する。

まず固相重合に供される前記のポリエステルは、不活性ガス下または減圧下あるいは水蒸気または水蒸気含有不活性ガス雰囲気において、100~210 deg C の温度で 1~5 時間加熱して予備結晶化される。

次いで不活性ガス雰囲気下または減圧下で 190~230 deg C の温度で 1~30 時間の固相重合を行う。

ここで、固相重合工程(f)とは、チップ化工程終了後から水処理工程(c)の手前までの工程を言い、サイロ等の固相重合チップ貯蔵装置を含んでもよい。

【0055】

本発明に係るポリエステル、特に、主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエステルの極限粘度は、0.55~1.30 デシリットル/グラム、好ましくは 0.58~1.20 デシリットル/グラム、さらに好ましくは 0.60~0.90 デシリットル/グラムの範囲である。

極限粘度が 0.55 デシリットル/グラム未満では、得られた成形体等の機械的特性が悪い。

また、1.30 デシリットル/グラムを越える場合は、成型機等による熔融時に樹脂温度が高くなって熱分解が激しくなり、保香性に影響を及ぼす遊

large very and is not desirable.

【0052】

With application it can designate intrinsic viscosity of aforementioned melt condensation polymerization polyester as desired intrinsic viscosity, but they are 0.55 - 0.90 dl/g, it is desirable.

With more preferably 0.60~0.85dl/g, furthermore it is a range of preferably 0.65~0.80dl/g.

【0053】

polyester which passes said melt condensation polymerization step (b) aforementioned way water treatment step (d) or is sent to solid phase polymerization step (f) of postscript.

【0054】

film or other like interior surface of heat resistant container for low flavor beverage and metal can for beverage when low acetaldehyde content and low cyclic trimer content it is required, the melt condensation polymerization polyester which it acquires in this way is done solid phase polymerization.

Aforementioned polyester solid phase polymerization is done with method of the prior public knowledge.

First aforementioned polyester which is offered to solid phase polymerization is done 1 - 5 hours heating with temperature of 100 - 210 deg C in under under the inert gas or under or water vapor or water vapor-containing inert gas atmosphere vacuum, preparatory crystallization.

Next under inert gas atmosphere or under vacuum solid phase polymerization of 1 - 30 hour is done with temperature of 190 - 230 deg C.

Here, solid phase polymerization step (f) with, it is step to viewer-proximal of water treatment step (c) from after making into a chip step ending, is possible to include silo or other solid phase-polymerized chips storage device.

【0055】

polyester, which relates to this invention especially, main repeat unit as for intrinsic viscosity of polyester which configuration is done, 0.55 - 1.30 deciliter /gram, preferably 0.58~1.20deciliter /gram, furthermore is range of preferably 0.60~0.90deciliter /gram from ethylene terephthalate.

intrinsic viscosity under 0.55 deciliter /gram, molded article or other mechanical property which is acquired is bad.

In addition, when it exceeds 1.30 deciliter /gram, resin temperature becoming high when melting, with such as molding machine thermal decomposition becomes extreme,

離の低分子量化合物が増加したり、成形体が黄色に着色する等の問題が起こる。

## 【0056】

また本発明に係るポリエステル、特に、主たる繰返し単位がエチレン-2、6-フタレートから構成されるポリエステルの極限粘度は、0.40~1.00 デシリットル/グラム、好ましくは 0.42~0.95 デシリットル/グラム、さらに好ましくは 0.45~0.90 デシリットル/グラムの範囲である。

極限粘度が 0.40 デシリットル/グラム未満では、得られた成形体等の機械的特性が悪い。

また、1.00 デシリットル/グラムを越える場合は、成型機等による溶融時に樹脂温度が高くなって熱分解が激しくなり、保香性に影響を及ぼす遊離の低分子量化合物が増加したり、成形体が黄色に着色する等の問題が起こる。

## 【0057】

また、本発明に係るポリエステルのアセトアルデヒド含有量は 10ppm 以下、好ましくは 8ppm 以下、更に好ましくは 5ppm 以下、ホルムアルデヒド含有量は 7ppm 以下、好ましくは 6ppm 以下、更に好ましくは 4ppm 以下であることが望ましい。

アセトアルデヒド含有量が 10ppm 以上、およびホルムアルデヒド含有量が 7ppm 以上の場合、このポリエステル組成物から成形された容器等の内容物の風味や臭い等が悪くなる。

## 【0058】

また、本発明に係るポリエステル中に共重合されたジエチレングリコール量は該ポリエステルの構成するグリコール成分の 1.0~5.0 モル%、好ましくは 1.3~4.5 モル%、更に好ましくは 1.5~4.0 モル%である。

ジエチレングリコール量が 5.0 モル%を越える場合は、熱安定性が悪くなり、成型時に分子量低下が大きくなったり、またアセトアルデヒド含有量やホルムアルデヒド含有量の増加量が大きくなり好ましくない。

またジエチレングリコール含有量が 1.0 モル%未満の場合は、得られた成形体の透明性が悪くなる。

## 【0059】

また、本発明に係るポリエステルの環状 3 量体の含有量は 0.50 重量%以下、好ましくは 0.45 重

free low molecular weight compound which exerts influence on fragrance retention increases, or other problem which molded article colors to yellow happens.

## 【0056】

In addition polyester, which relates to this invention especially, main repeat unit as for intrinsic viscosity of polyester which configuration is done, 0.40 -1.00 deciliter /gram, preferably 0.42~0.95deciliter /gram, furthermore is range of preferably 0.45~0.90deciliter /gram from ethylene -2, 6 -phthalate .

intrinsic viscosity under 0.40 deciliter /gram, molded article or other mechanical property which is acquired is bad.

In addition, when it exceeds 1.00 deciliter /gram, resin temperature becoming high when melting, with such as molding machine thermal decomposition becomes extreme, free low molecular weight compound which exerts influence on fragrance retention increases, or other problem which molded article colors to yellow happens.

## 【0057】

In addition, as for acetaldehyde content of polyester which relates to this invention 10 ppm or less, preferably 8ppm or less, furthermore as for preferably 5ppm or less, formaldehyde content 7 ppm or less, preferably 6ppm or less, furthermore it is a preferably 4ppm or less, it is desirable .

When acetaldehyde content 10 ppm or more, and formaldehyde content are 7 ppm or more, flavor and the odor etc of vessel or other contents which formed from this polyester composition become bad.

## 【0058】

In addition, diethylene total glycol amount which is copolymerized in polyester which relates to this invention 1.0 - 5.0 mole %, preferably 1.3~4.5mole %, of glycol component which said polyester the configuration is done furthermore is preferably 1.5~4.0mole % .

When diethylene total glycol amount exceeds 5.0 mole %, thermal stability becomes bad, molecular weight decrease becomes large at time of molding, in addition increased weight of the acetaldehyde content and formaldehyde content becomes with large and is not desirable.

In addition when diethylene glycol content is under 1.0 mole %, transparency of molded article which is acquired becomes bad.

## 【0059】

In addition, content of cyclic trimer of polyester which relates to the this invention 0.50 weight % or less, preferably

量%以下、さらに好ましくは0.40重量%以下であることが望ましい。

本発明の製造方法で得られたポリエステルから耐熱性の中空成形体等を成形する場合は加熱金型内で熱処理を行うが、環状3量体の含有量が0.50重量%以上含有する場合には、加熱金型表面へのオリゴマー付着が急激に増加し、得られた中空成形体等の透明性が非常に悪化する。

#### 【0060】

つぎに前記の熔融重縮合工程(b)や固相重縮合工程(f)によって得られたポリエステルは、環状3量体などのオリゴマー類が成形時に金型内面や金型のガスの排気口、排気管等に付着して生じる金型汚れ等を防止するために、水処理工程(c)において重縮合触媒を失活処理させる。

ポリエステルの触媒失活処理方法としては、熔融重縮合後や固相重縮合後にポリエステルチップを水や水蒸気または水蒸気含有気体と接触処理する方法が挙げられる。

#### 【0061】

前記のポリエステルチップを水や水蒸気または水蒸気含有気体と接触処理する方法を次に述べる。

水との接触処理方法としては、水中に浸ける方法やシャワーでチップ上に水をかける方法等が挙げられる。

処理時間としては5分~2日間、好ましくは10分~1日間、さらに好ましくは30分~10時間で、水の温度としては20~180 deg C、好ましくは40~150 deg C、さらに好ましくは50~120 deg Cである。

以下に水処理を工業的に行う方法を例示するが、これに限定するものではない。

また処理方法は連続方式、バッチ方式のいずれであっても差し支えないが、工業的に行うためには連続方式の方が好ましい。

#### 【0062】

ポリエステルのチップをバッチ方式で水処理する場合は、サイロタイプの処理槽が挙げられる。

すなわちバッチ方式でポリエステルのチップをサイロへ受け入れ水処理を行う。

0.45weight % or less , furthermore is preferably 0.40weight % or less , it is desirable .

When hollow molded article etc of heat resistance it forms from polyester which is acquired with manufacturing method of this invention , thermal processing is done inside the heating mold , but when content of cyclic trimer 0.50 weight % or more it contains, oligomer deposit to heating mold surface increases suddenly, hollow molded article or other transparency which is acquired deteriorates very.

#### 【0060】

Next aforementioned melt condensation polymerization step (b) and cyclic trimer or other oligomers when forming depositing in mold interior surface , and exhaust port , exhaust pipe etc of gas of mold in order to prevent mold fouling etc which it occurs, condensation catalyst inactivating treatment it does the polyester which is acquired with solid phase polymerization step (f) , in water treatment step (c) .

As catalyst inactivating treatment method of polyester , water and water vapor or water vapor content vapor and method which contact process is done can list polyester chip after melt condensation polymerization and after solid phase condensation polymerization .

#### 【0061】

Aforementioned polyester chip water and water vapor or water vapor content vapor and method which contact process is done is expressed next.

As contact process method of water, dampen \* \* you can list to underwater method and method etc which pours water on on chip with shower .

As process time 5 min ~2day , preferably 10 min ~1 day , furthermore with preferably 30 min ~10 hours , 20 - 180 deg C, preferably 40~150 deg C, furthermore it is a preferably 50~120 deg C as temperature of water.

method which below does water treatment in industrially is illustrated, but it is not something which is limited in this.

In addition processing method does not become inconvenient with whichever of continuous method , batch system . In order to do in industrially , continuous method is more desirable.

#### 【0062】

When water treatment it does chip of polyester with batch system , you can list treatment tank of silo type .

Namely chip of polyester is accepted to silo with batch system and water treatment is done.

ポリエステルチップを連続方式で水処理する場合は、塔型の処理槽に継続的又は間欠的にポリエステルのチップを上部より受け入れ、水処理させることができる。

この概念図を図 1 に示す。

【0063】

水処理方法が連続方式の場合であってもバッチ方式の場合であっても、系外から導入する水の中に存在する粒径が 1~25  $\mu$ m の粒子の個数を X、ナトリウムの含有量を N、マグネシウムの含有量を M、カルシウムの含有量を C を、珪素の含有量を S とした場合、下記(5)~(9)の少なくとも一つを満足させて水処理を行うのが望ましい。

When water treatment it does chip of polyester with continuous method , it accepts chip of continual or intermittently polyester to treatment tank of column type from upper part , water treatment is possible.

This conceptual diagram is shown in Figure 1 .

【0063】

With when water treatment method is continuous method and, when particle diameter which exists in water which is introduced from outside the system number of particle of 1 - 25;  $\mu$ m content of X, sodium content of N, magnesium the content C of M, calcium , content of silicon is designated as the S, description below (5) - satisfying at least one of (9), it is undesirable with when it is a batch system to do water treatment .

1	$\leq$	X	$\leq$	50000	(個/10m			(5)
1	$\leq$	X	$\leq$	50000	/ 10 m			(5)
0. 001	$\leq$	N	$\leq$	1. 0	(ppm)			(6)
0.001	$\leq$	N	$\leq$	1. 0	(ppm )			(6)
0. 001	$\leq$	M	$\leq$	0. 5	(ppm)			(7)
0.001	$\leq$	M	$\leq$	0. 5	(ppm )			(7)
0. 001	$\leq$	C	$\leq$	0. 5	(ppm)			(8)
0.001	$\leq$	C	$\leq$	0. 5	(ppm )			(8)
0. 01	$\leq$	S	$\leq$	2. 0	(ppm)			(9)
0.01	$\leq$	S	$\leq$	2. 0	(ppm )			(9)

【0064】

水処理槽に導入する水中の粒子個数、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、珪素の含有量のいずれかを上記範囲に設定することにより、スケールと呼ばれる酸化物や水酸化物等の金属含有物質が処理水中に浮遊、沈殿、さらには処理槽壁や配管壁に付着したりし、これがポリエステルチップに付着、浸透して、成形時での結晶化が促進され、透明性の悪いボトルになることを防ぐことができる。

【0065】

以下に水処理に用いる、粒径 1~25  $\mu$ m の粒子を 1~50000 個/10ml 含む水を得る方法を例示す

【0064】

oxide and hydroxide or other metal-containing substance which are called scale by setting the any of content of underwater particle number , sodium , magnesium , calcium , silicon which is introduced into water treatment tank to above-mentioned range, in treated water floating and precipitating, furthermore deposit in treatment tank wall and pipe wall, this in polyester chip deposits and permeates, crystallization when forming is promoted, It becomes bottle where transparency is bad it prevents , it is impossible .

【0065】

It uses for water treatment below, particle of particle diameter 1~25;  $\mu$ m 1 - 50000/ 10 ml method which obtains water

る。

水中の粒子数を 50000 個/10ml 以下にする方法としては、工業用水等の自然水を処理槽に供給するまでの工程の少なくとも 1ヶ所以上に粒子を除去する装置を設置する。

好ましくは自然界の水の採取口から、前記した処理槽、処理槽から排水した水を再度処理槽に戻す配管、ファイン除去装置等、水処理に必要な付帯設備を含めた処理装置に至るまでの間に粒子を除去する装置を設置し、処理装置に供給する水中の、粒径 1~25  $\mu\text{m}$  の粒子の含有量を 1~50000 個/10ml にすることが好ましい。

粒子を除去する装置としてはフィルタ-濾過装置、膜濾過装置、沈殿槽、遠心分離器、泡沫同伴処理機等が挙げられる。

例えばフィルタ-濾過装置であれば、方式としてベルトフィルタ-方式、バグフィルタ-方式、カートリッジフィルタ-方式、スクリーンフィルタ-方式、遠心濾過方式等の濾過装置が挙げられる。

中でも連続的に行うにはベルトフィルタ-方式、遠心濾過方式、バグフィルタ-方式、スクリーンフィルタ-方式の濾過装置が適している。

またベルトフィルタ-方式の濾過装置であれば濾材としては、紙、金属、布等が挙げられる。

また粒子の除去と処理水の流れを効率良く行なうため、フィルタ-の目のサイズは 5~100  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 10~70  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは 15~40  $\mu\text{m}$  がよい。

【0066】

また系外からの水中のナトリウムやマグネシウム、カルシウム、珪素を前記の範囲に低減させるために、処理槽に工業用水が送られるまでの工程で少なくとも 1ヶ所以上にナトリウムやマグネシウム、カルシウム、珪素を除去する装置を設置する。

また、粒子状になった二酸化珪素やアルミノ珪酸塩等の粘土鉱物を除去するためにはフィルタ-を設置する。

ナトリウムやマグネシウム、カルシウム、珪素を除去する装置としては、イオン交換装置、限外濾過装置などが挙げられる。

【0067】

水処理の方法が連続的、又はバッチ的のいずれかである。

which is included is illustrated.

Until industrial water or other natural water is supplied to treatment tank as method which designates underwater number of particles as 50000 / 10 ml or less , device which removes particle at least 1 places or more of step is installed.

From recovery mouth of water of preferably natural world , before from the treatment tank , treatment tank which was inscribed, until treatment apparatus which such as pipe , fine removal apparatus which for second time resets water which wastewater is done to treatment tank includes attached facility which is necessary for water treatment the device which removes particle between is installed, particle content of the underwater, particle diameter 1~25;  $\mu\text{m}$  which is supplied to treatment apparatus is designated as 1 - 50000 / 10 ml , it is desirable .

You can list filtration device , membrane filtration device , precipitation tank , centrifuge , foam associated processor etc as device which removes particle .

If it is a for example filtration device , you can list belt filter system , bag filter system , cartridge filter system , screen filter system , centrifugal filtration system or other filtration apparatus as system .

Even among them to do in continuous , filtration apparatus of belt filter system , centrifugal filtration system , bag filter system , screen filter system issuitable.

In addition if it is a filtration apparatus of belt filter system , you can list paper , metal , fabric etc as filter material .

In addition in order to flow removal of particle and treated water efficiently, size of eye of filter 5 - 100;  $\mu\text{m}$  , preferably 10~70;  $\mu\text{m}$  , furthermore preferably 15~40;  $\mu\text{m}$  is good.

【0066】

In addition until underwater sodium from outside the system and in order to decrease magnesium , calcium , silicon in aforementioned range, industrial water is sent to treatment tank , device which with step at least removes the sodium and magnesium , calcium , silicon 1 places or more is installed.

In addition, in order to remove silicon dioxide and aluminosilicate or other clay mineral which have become particle , filter is installed.

You can list ion-exchanger tower , ultrafiltration device etc as device which removes sodium and magnesium , calcium , silicon.

【0067】

method of water treatment with whichever of continuous , or



れの場合であっても、処理槽から排出した処理水のすべて、あるいは殆どを工業排水としてしまふと、新しい水が多量に入用であるばかりでなく、排水量増大による環境への影響が懸念される。

即ち、処理槽から排出した少なくとも一部の処理水を、水処理槽へ戻して再利用することにより、必要な水量を低減し、また排水量増大による環境への影響を低減することが出来、さらには水処理槽へ返される排水がある程度温度を保持していれば、処理水の加熱量も小さく出来るため、処理層から排出された処理水は水処理層へ戻して再利用されることが好ましい。

また、水を再利用させることで処理層中の処理水の流量を上げることができ、結果としてポリエステルチップに付着したファインを洗い流すことができるため、ファイン除去効果も生まれる。

ここで、水処理槽から排出された後、再び処理槽に戻して再利用される処理水としては、水処理槽のオーバーフロー口から排出された水と処理槽よりポリエステルチップと共に排出され、次いで該チップから分離された処理水がある。

【0068】

しかし、水処理において処理槽から排出される処理水には、処理槽にポリエステルチップを受け入れる段階で既にポリエステルチップに付着しているファインや、水処理時にポリエステルチップ同士あるいは処理槽壁との摩擦で発生するポリエステルのファインが含まれている。

また新しい処理水中にも無機物質由来の微粒子や腐敗植物、動物に起因する有機微粒子等が含まれている。

【0069】

したがって、処理槽から排出した処理水を再度処理槽へ戻して再利用すると、処理槽内の処理水に含まれるファイン量や微粒子量は次第に増加し、処理水中に含まれているファインや微粒子が処理槽壁や配管壁に付着して、配管を詰まらせる場合があった。

【0070】

また処理水中に含まれているファインや微粒子がポリエステルチップに付着し、この後、水分を乾燥除去する段階でポリエステルチップにファインや微粒子が付着あるいは浸透するため、ポリ

batchwise, when treated water which is discharged from treatment tank entirely, or majority is designated as industry wastewater, new water in large amount not only it is necessary, influence to environment feels concern with waste water increase.

Namely, resetting treated water of part which is discharged from the treatment tank, to water treatment tank at least, it decreases necessary water amount by reusing, in addition decreases influence to environment with the waste water increase it to be possible, if furthermore is returned wastewater which has kept certain extent temperature to water treatment tank, because it can make also amount of heating of treated water small, As for treated water which is discharged from treated layer resetting to water treatment layer, it is reused it is desirable.

In addition, flow of treated water in treated layer is increased by the fact that water is reused because it is possible, and washes away fine which deposits in polyester chip as result is possible, also fine removal effect is born.

Again, here, after being discharged from water treatment tank, resetting to treatment tank there is a treated water which with polyester chip is discharged from the water, and treatment tank which are discharged from overflow opening of water treatment tank as treated water which is reused, is separated next from said chip.

【0068】

But, polyester chip or fine of polyester which occurs in friction with treatment tank wall is included in treated water which is discharged from the treatment tank in water treatment, at time of fine and water treatment which with step which accepts polyester chip to treatment tank have already deposited in polyester chip.

In addition fine particle of inorganic substance derivation and organic fine particle etc which originates in spoilage plant, animal are included even in new treated water.

【0069】

Therefore, resetting treated water which is discharged from treatment tank to treatment tank for second time, when it reuses, fine quantity and fine particle amount which are included in treated water inside treatment tank increase gradually, fine and fine particle which are included in treated water depositing in treatment tank wall and pipe wall, plug pipe, \* it was when.

【0070】

In addition fine and fine particle which are included in treated water deposit in polyester chip, because after this, with step which it dries removes moisture in polyester chip fine and fine particle depositor permeate, or, as for polyester where fine of

エステルのファインや微粒子の含有量が非常に多くなり、このようにして得られたポリエステルは結晶性が促進されて、得られたボトルの透明性は悪くなり、またボトル口栓部結晶化時の結晶化度が過大となって口栓部の寸法が規格に入らなくなり、そのため口栓部のキャッピング不良、内容物の漏れが生じる場合があった。

【0071】

したがって、本発明において、水処理槽から排出された後、少なくともその一部を再度処理槽へ戻して再利用される処理水中に存在する粒径が  $1\sim 40\mu\text{m}$  の粒子を 100000 個/10ml 以下、好ましくは 80000 個/10ml 以下、さらに好ましくは 50000 個/10ml 以下に維持するのが望ましい。

ここでは、このようにして処理槽に戻して再利用される処理水をリサイクル水と称する。

【0072】

以下に該リサイクル水中の粒径が  $1\sim 40\mu\text{m}$  の粒子数を 100000 個/10ml 以下にする方法として、例示するが、本発明はこの限りではない。

該リサイクル水中の粒径が  $1\sim 40\mu\text{m}$  の粒子数を 100000 個/10ml 以下にする方法としては、処理槽から排出した処理水が再び処理槽に返されるまでの工程で少なくとも 1ヶ所以上にファインと微粒子を除去する装置を設置する。

ファインと微粒子を除去する装置としてはフィルタ-濾過装置、膜濾過装置、沈殿槽、遠心分離器、泡沫同伴処理機等が挙げられる。

例えばフィルタ-濾過装置であれば、方式として自動自己洗浄方式、ベルトフィルタ-方式、バグフィルタ-方式、カートリッジフィルタ-方式、遠心濾過方式等の濾過装置が挙げられる。

中でも連続的に行うにはベルトフィルタ-方式、遠心濾過方式、バグフィルタ-方式の濾過装置が適している。

またベルトフィルタ-方式の濾過装置であれば濾材としては、紙、金属、布等が挙げられる。

またファインの除去と処理水の流れを効率良く行なうため、フィルタ-の目のサイズは  $5\sim 100\mu\text{m}$ 、好ましくは  $5\sim 70\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは  $5\sim 40\mu\text{m}$  がよい。

【0073】

また、系外から導入する水は、水処理槽からチップと共に排出され、次いで濾過等の処理を行

polyester and the content of fine particle become very many, acquire in this way crystalline being promoted, As for transparency of bottle which it acquires badly or, in addition degree of crystallization at time of bottle mouth part crystallization becoming excessive, dimension of mouth part entering standard or, because of that there were times when a leak of capping deficiency, contents of mouth part occurs.

【0071】

Therefore, regarding to this invention, after being discharged from the water treatment tank, resetting part of that to treatment tank at least, for thesecond time particle diameter which exists in treated water which is reused the particle of  $1\sim 40\mu\text{m}$  100000 / 10 ml or less, preferably 80000 / 10 ml or less, furthermore the preferably 50000 / maintaining in 10 ml or less is desirable.

Here, resetting to treatment tank this way, it names treated water which is reused recycled water.

【0072】

method where below particle diameter in said recycled water designates number of particles of  $1\sim 40\mu\text{m}$  as 100000 / 10 ml or less is illustrated, but this invention is not this limit.

Until treated water which is discharged from treatment tank as method where particle diameter in said recycled water designates number of particles of  $1\sim 40\mu\text{m}$  as 100000 / 10 ml or less, is returned to treatment tank again, device which with step at least removes fine and fine particle 1 places or more is installed.

filtration device, membrane filtration device, precipitation tank, centrifuge, foam associated processor etc it is listed fine and as device which removes fine particle.

If it is a for example filtration device, you can list automatic self cleaning system, belt filter system, bag filter system, cartridge filter system, centrifugal filtration system or other filtration apparatus as system.

Even among them to do in continuous, filtration apparatus of belt filter system, centrifugal filtration system, bag filter system issuitable.

In addition if it is a filtration apparatus of belt filter system, you can list paper, metal, fabric etc as filter material.

In addition in order to flow removal of fine and treated water efficiently, size of eye of filter  $5\sim 100\mu\text{m}$ , preferably  $5\sim 70\mu\text{m}$ , furthermore preferably  $5\sim 40\mu\text{m}$  is good.

【0073】

In addition, after water which is introduced from outside the system with chip was discharged from water treatment tank,

ったあとと再利用される処理水と一緒にして処理槽へ供給することも可能である。

## 【0074】

またポリエステルチップと水蒸気または水蒸気含有ガスとを接触させて処理する場合は、50~150 deg C、好ましくは50~110 deg Cの温度の水蒸気または水蒸気含有ガスあるいは水蒸気含有空気を好ましくは粒状ポリエチレンテレフタレート1kg当り、水蒸気として0.5g以上の量で供給させるか、または存在させて粒状ポリエチレンテレフタレートと水蒸気とを接触させる。

この、ポリエステルのチップと水蒸気との接触は、通常10分間~2日間、好ましくは20分間~10時間行われる。

## 【0075】

以下に粒状ポリエチレンテレフタレートと水蒸気または水蒸気含有ガスとの接触処理を工業的に行なう方法を例示するが、これに限定されるものではない。

また処理方法は連続方式、バッチ方式のいずれであっても差し支えない。

## 【0076】

ポリエステルのチップをバッチ方式で水蒸気と接触処理をする場合は、サイロタイプの処理装置が挙げられる。

すなわちポリエステルのチップをサイロへ受け入れ、バッチ方式で、水蒸気または水蒸気含有ガスを供給し接触処理を行なう。

ポリエステルのチップを連続的に水蒸気と接触処理する場合は塔型の処理装置に連続で粒状ポリエチレンテレフタレートを上部より受け入れ、並流あるいは向流で水蒸気を連続供給し水蒸気と接触処理させることができる。

## 【0077】

上記の如く、水又は水蒸気で処理した粒状ポリエチレンテレフタレートを、例えば振動篩機、シモンカッターなどの水切り装置で水切りし、必要に応じて次の乾燥工程へ移送する。

## 【0078】

水又は水蒸気と接触処理したポリエステルのチップの乾燥には、通常用いられるポリエステルの乾燥処理を用いることができる。

next doing filtration or other treatment also it is possible treated water which is reused and simultaneous to supply to treatment tank .

## 【0074】

In addition when chip and water vapor or steam-containing gas of polyester contacting, it treats, it supplies at quantity of 0.5 g or more with water vapor or steam-containing gas or water vapor content air of temperature of 50 - 150 deg C, preferably 50~110 deg C as preferably particulate polyethylene terephthalate per kg, water vapor, or exists and particulate polyethylene terephthalate and water vapor contacts.

Contact with chip and water vapor of this, polyester is done usually 10 min ~2day, preferably 20 min ~10 hours .

## 【0075】

particulate polyethylene terephthalate and method which does contact process of water vapor or steam-containing gas in industrially is illustrated below, but it is not something which is limited in this.

In addition processing method does not become inconvenient with whichever of continuous method, batch system .

## 【0076】

When water vapor and contact process are done with batch system, treatment apparatus of the silo type can list chip of polyester .

Namely chip of polyester is accepted to silo, with the batch system, water vapor or steam-containing gas is supplied and contact process is done.

When water vapor and contact process it does chip of polyester in the continuous, with continuation it accepts particulate polyethylene terephthalate to treatment apparatus of the column type from upper part, continuous feed does water vapor with laminar flow and or countercurrent water vapor and contact process is possible.

## 【0077】

As though it is a description above, dewatering it does particulate polyethylene terephthalate which was treated with water or water vapor, with for example vibrating sieve, Simon cutter or other water cutting apparatus, transports to according to need following drying process .

## 【0078】

Water or water vapor and in drying chip of polyester which the contact process is done, drying of polyester which usually, is used can be used.

連続的に乾燥する方法としては、上部よりポリエステルチップを供給し、下部より乾燥ガスを通気するホッパー型の通気乾燥機が通常使用される。

また、回転ディスクや外部ジャケットに加熱媒体等を供給する回転ディスク型連続乾燥機によっても乾燥することができる。

[0079]

バッチ方式で乾燥する場合は、ダブルコン型回転乾燥機を用いて減圧下で乾燥したり、また大気圧下で乾燥ガスを通気しながら乾燥してもよい。

乾燥ガスとしては大気空気でも差し支えないが、ポリエステルの加水分解や熱酸分解による分子量低下を防止する点からは乾燥窒素、除湿空気が好ましく、特に乾燥窒素がよい。

ここで、水処理工程(c)とは、水との接触処理を行う処理装置から乾燥後のチップ冷却までの工程をいう。

[0080]

つぎに、水処理工程(c)で処理されたポリエステルから得られる成形体の結晶化速度を早め、その変動を抑えるために、前記のようにして熔融重合により得られたポリエステル、または熔融重合およびこれに引き続く固相重合により得られたポリエステルは、水処理工程(c)で処理後、チップ状態で結晶性熱可塑性樹脂からなる部材と接触処理される。

[0081]

ポリエステルを結晶性熱可塑性樹脂製の部材に接触処理させる方法としては、該結晶性熱可塑性樹脂製の部材が存在する空間内で、ポリエステルを該部材に衝突接触させることが好ましく、具体的には、例えば、ポリエステルの熔融重合直後または固相重合直後、また、ポリエステルの製品としての輸送段階等での輸送用容器への充填時あるいは同容器からの排出時、また、ポリエステルの成形段階での成形機投入時、等における気力輸送用配管、重力輸送用配管、サイロ、マグネットキャッチャーのマグネット部等の一部を前記の結晶性熱可塑性樹脂製とするか、または、前記の結晶性熱可塑性樹脂をライニングするとか、或いは前記移送経路内に棒状、板状又は網状体等の結晶性熱可塑性樹脂製部材を設置する等して、ポリエステルの移送する方法が挙げられる。

chip of polyester is supplied from upper part as method which is dried in continuous, gas permeation is done gas permeation dryer of hopper type which is usually used dry gas from bottom.

In addition, it can dry even with rotating disk type continuous dryer which supplies rotating disk and heated medium etc to outside jacket.

[0079]

Drying case it dries with batch system, while under vacuum making use of double cone rotating dryer, in addition gas permeation doing dry gas under atmospheric pressure it is possible to dry.

It does not become inconvenient even with atmospheric air as dry gas. dry nitrogen, dry air is desirable from point which prevents molecular weight decrease with hydrolysis and thermooxidative decomposition of polyester, especially dry nitrogen is good.

Here, water treatment step (c) with, it is step to chip cooling after drying from treatment apparatus which does contact process of water.

[0080]

In order next, hastens crystallization rate of molded article which is acquired from polyester which was treated with water treatment step (c), to hold down the fluctuation, aforementioned way as for polyester which is acquired with polyester, or melt condensation polymerization and continues to this solid phase polymerization which are acquired with melt condensation polymerization, with water treatment step (c) after treating, member and contact process which consist of crystalline thermoplastic resin with chip form it is done.

[0081]

Inside space where member of said crystalline thermoplastic resin make exists polyester as method which contact process is done in member of crystalline thermoplastic resin make, the polyester it collides contacts said member to be desirable, concrete, immediately after melt condensation polymerization of for example polyester or immediately after solid phase polymerization, in addition, When being filled to vessel for transport with transport step as product of polyester etc or when discharging from same vessel, in addition, at time of molding machine throwing with molding step of the polyester, such as it designates magnetic part or other portion of pipe, silo, magnet catcher for pipe, gravity transport of pneumatic transport in as aforementioned crystalline thermoplastic resin, or make, the lining does aforementioned crystalline thermoplastic resin when, Or you can list method which installs rod, platelet or net or other crystalline thermoplastic resin make member inside aforementioned

ポリエステルの前記部材との接触時間は、通常、0.01 秒~数分程度の短時間であるが、ポリエステルに前記の結晶性熱可塑性樹脂を微量配合させることができる。

[0082]

本発明において用いられるポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、または $\alpha$ -オレフィン系樹脂が挙げられる。

[0083]

本発明において用いられるポリエチレン系樹脂としては、例えば、エチレンの単独重合体、エチレンと、プロピレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1 等の炭素数 2~20 程度の他の $\alpha$ -オレフィンや、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和カルボン酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等の不飽和カルボン酸の誘導体、スチレン等のスチレン系炭化水素、グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレート等の不飽和エポキシ化合物等のビニル化合物との共重合体等が挙げられる。

具体的には、例えば、超低・低・中・高密度ポリエチレン等(分岐状又は直鎖状)のエチレン単独重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1 共重合体、エチレン-4-メチルペンテン-1 共重合体、エチレン-ヘキセン-1 共重合体、エチレン-オクテン-1 共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体等のエチレン系樹脂が挙げられる。

[0084]

また本発明において用いられるポリプロピレン系樹脂としては、例えば、プロピレンの単独重合体、プロピレンと、エチレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1 等の炭素数 2~20 程度の他の $\alpha$ -オレフィンや、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン等のビニル化合物との共重合体、あるいはヘキサジエン、オクタジエン、デカジエン、ジシクロペンタジエン等のジエンとの共重合体等が挙げられる。

具体的には、例えば、プロピレン単独重合体(アタクチック、アイソタクチック、シンジオタクチック

transport line such as doing, transports polyester .

contact time of aforementioned member of polyester , of usually, is the short time 0.01 second ~several minutes extent , but aforementioned crystalline thermoplastic resin trace amount can be combined in polyester .

[0082]

Regarding to this invention, polyethylene resin , polypropylene resin , or the $\alpha$ -olefin you can list the resin as polyolefin resin which is used.

[0083]

Regarding to this invention, homopolymer , ethylene of for example ethylene and other;al of the propylene , butene -1, 3 -methyl butene -1, pentene -1, 4- methylpentene -1, hexene -1, octene -1, decene -1 or other carbon number 2~20 extent you can list copolymer etc of derivative , styrene or other styrenic hydrocarbon , glycidyl acrylate , glycidyl methacrylate or other unsaturated epoxy compound or other vinyl compound of -olefin and vinyl acetate , vinyl chloride , acrylic acid , methacrylic acid or other unsaturated carboxylic acid , acrylic acid ester , methacrylic acid ester or other unsaturated carboxylic acid as polyethylene resin which is used.

Concretely, for example ultralow & low \* you can list ethylene homopolymer , ethylene -propylene copolymer , ethylene -butene -1 copolymer , ethylene -4- methylpentene -1 copolymer , ethylene -hexene -1 copolymer , ethylene -octene -1 copolymer , ethylene-vinyl acetate copolymer , ethylene-acrylic acid copolymer , ethylene -methacrylic acid copolymer , ethylene -ethyl acrylate copolymer or other ethylene type resin of the (branched or straight chain ) such as medium \* high density polyethylene .

[0084]

In addition regarding to this invention, homopolymer , propylene of for example propylene and the other;al of ethylene , butene -1, 3 -methyl butene -1, pentene -1, 4- methylpentene -1, hexene -1, octene -1, decene -1 or other carbon number 2~20 extent you can list of -olefin and vinyl acetate , vinyl chloride , acrylic acid , methacrylic acid , acrylic acid ester , methacrylic acid ester , styrene or other vinyl compound copolymer , or copolymer etc of hexadiene , octadiene , decadiene , dicyclopentadiene or other diene as polypropylene resin which is used.

Concretely, for example propylene homopolymer (atactic , isotactic , syndiotactic polypropylene ) , you can list propylene

ポリプロピレン)、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-エチレン-ブテン-1 共重合体等のプロピレン系樹脂が挙げられる。

[0085]

また本発明において用いられる $\alpha$ -オレフィン系樹脂としては、4-メチルペンテン-1 等の炭素数2~8 程度の $\alpha$ -オレフィンの単独重合体、それらの $\alpha$ -オレフィンと、エチレン、プロピレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1 等の炭素数2~20 程度の他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体等が挙げられる。

具体的には、例えば、ブテン-1 単独重合体、ブテン-1-エチレン共重合体、ブテン-1-プロピレン共重合体等のポリブテン系樹脂や、4-メチルペンテン-1 単独重合体、4-メチルペンテン-1 と $C_{2-18}$  の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体等のポリメチルペンテン系樹脂、等が挙げられる。

[0086]

また、本発明において用いられるポリアミド樹脂としては、例えば、 $\beta$ -チロラクタム、 $\delta$ -バレロラクタム、 $\epsilon$ -カプロラクタム、エナントラクタム、 $\omega$ -ラウロラクタム等のラクタムの重合体、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等のアミノカルボン酸の重合体、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、2,2,4-又は2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、1,3-又は1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス(p-アミノシクロヘキシルメタン)等の脂環式ジアミン、m-又はp-キシリレンジアミン等の芳香族ジアミン等のジアミン単位と、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸等のジカルボン酸単位との重縮合体、及びこれらの共重合体等が挙げられ、具体的には、例えば、ナイロン4、ナイロン6、ナイロン7、ナイロン8、ナイロン9、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン66、ナイロン69、ナイロン610、ナイロン611、ナイロン612、ナイロン6T、ナイロン6I、ナイロンMXD6、ナイロン6/MXD6、ナイロンMXD6/MXD1、ナイロン6/66、ナイロン6/610、ナイロン6/12、ナイロン6/6T、ナイロン6I/6T 等が挙げられる。

[0087]

また、本発明において用いられるポリアセタル樹脂としては、例えばポリアセタル単独重合体や共重合体等が挙げられる。

-ethylene copolymer, propylene-ethylene-butene-1 copolymer or other propylene type resin.

[0085]

In addition regarding to this invention, 4-methylpentene-1 or other carbon number 2~8 extent the  $\alpha$ -olefin those; al of homopolymer, -olefin and other; al of ethylene, propylene, butene-1, 3-methyl butene-1, pentene-1, hexene-1, octene-1, decene-1 or other carbon number 2~20 extent -olefin you can list the copolymer etc the; al which is used -olefin as resin.

Concretely, you can list for example butene-1 homopolymer, butene-1-ethylene copolymer, butene-1-propylene copolymer or other polybutene resin and 4-methylpentene-1 homopolymer, 4-methylpentene-1 and the; al of  $C_{2-18}$  -olefin copolymer or other poly methylpentene type resin, etc.

[0086]

In addition, regarding to this invention, for example butyrolactam,  $\gamma$ -valerolactam, the;  $\epsilon$ -caprolactam, enantiomeric lactam, the;  $\omega$ -laurolactam or other lactam polymer, hexamethylene diamine, nonamethylene diamine, decamethylene diamine, dodecamethylene diamine, undecamethylene diamine, 2,2,4-trimethyl hexamethylene diamine or other aliphatic diamine, 1,3- or 1,4-bis you can list condensation polymer, and these copolymer etc of (aminomethyl) cyclohexane, bis (p-amino cyclohexyl methane) or other alicyclic diamine, m- or p-xylylene diamine or other aromatic diamine or other diamine unit and glutaric acid, adipic acid, suberic acid, sebacic acid or other aliphatic dicarboxylic acid, cyclohexane dicarboxylic acid or other alicyclic dicarboxylic acid, terephthalic acid, isophthalic acid or other aromatic dicarboxylic acid or other dicarboxylic acid unit as polyamide resin which is used, concretely, can list the for example nylon 4, nylon 6, nylon 7, nylon 8, nylon 9, nylon 11, nylon 12, nylon 66, nylon 69, nylon 610, nylon 611, nylon 612, nylon 6T, nylon 6I, nylon MXD6, nylon 6/MXD6, nylon MXD6/MXD1, nylon 6/66, nylon 6/610, nylon 6/12, nylon 6/6T, nylon 6I/6T etc.

[0087]

In addition, regarding to this invention, you can list for example polyacetal homopolymer or copolymer as the polyacetal resin which is used.

ポリアセタ-ル単独重合体としては、ASTM-D792 の測定法により測定した密度が  $1.40\sim 1.42\text{g/cm}^3$ 、ASTMD-1238 の測定法により、190 deg C、荷重 2160g で測定したメルトフロー比(MFR)が  $0.5\sim 50\text{g}/10\text{分}$  の範囲のポリアセタ-ルが好ましい。

【0088】

また、ポリアセタ-ル共重合体としては、ASTM-D792 の測定法により測定した密度が  $1.38\sim 1.43\text{g/cm}^3$ 、ASTMD-1238 の測定法により、190 deg C、荷重 2160g で測定したメルトフロー比(MFR)が  $0.4\sim 50\text{g}/10\text{分}$  の範囲のポリアセタ-ル共重合体が好ましい。

これらの共重合成分としては、エチレンオキサイドや環状エーテルが挙げられる。

【0089】

また、本発明において用いられるポリブチレンテレフタレート樹脂としては、例えばテレフタル酸と 1,4-ブタンジオ-ルからなるポリブチレンテレフタレート単独重合体やこれにナフタレンジカルボン酸、ジエチレングリコ-ル、1,4-シクロヘキサンジメタノ-ル等を共重合した共重合体が挙げられる。

【0090】

また、本発明において用いられる該結晶性熱可塑性樹脂のポリエステルへの配合割合は、 $0.1\text{ppb}\sim 1000\text{ppm}$ 、好ましくは  $0.3\text{ppb}\sim 100\text{ppm}$ 、より好ましくは  $0.5\text{ppb}\sim 1\text{ppm}$ 、さらに好ましくは  $0.5\text{ppb}\sim 45\text{ppb}$  である。

配合量が  $0.1\text{ppb}$  未満の場合は、結晶化速度が非常におそくなり、中空成形体の口栓部の結晶化が不十分となるため、サイクルタイムを短くすると口栓部の収縮量が規定値範囲内におさまらないためキャッピング不良となったり、また、耐熱性中空成形体を成形する延伸熱固定金型の汚れが激しく、透明な中空成形体を得ようとすると頻繁に金型掃除をしなければならない。

また  $1000\text{ppm}$  を超える場合は、結晶化速度が早くなり、中空成形体の口栓部の結晶化が過大となり、このため口栓部の収縮収縮量が規定値範囲内におさまらないためキャッピング不良となり内容物の漏れが生じたり、また中空成形体用予備成形体が白化し、このため正常な延伸が不可能となる。

また、シート状物の場合、 $1000\text{ppm}$  を越えると透明性が非常に悪くなり、また延伸性もわるくな

As polyacetal homopolymer, density which was measured due to measurement method of the ASTM -D792 melt flow ratio (MFR) which was measured with 190 deg C, load 2160g due to the measurement method of  $1.40\sim 1.42\text{g/cm}^3$ , ASTM D-1238, polyacetal of range of  $0.5\sim 50\text{g}/10\text{ min}$  is desirable.

【0088】

In addition, as polyacetal copolymer, density which was measured due to the measurement method of ASTM -D792 melt flow ratio (MFR) which was measured with 190 deg C, load 2160g due to measurement method of  $1.38\sim 1.43\text{g/cm}^3$ , ASTM D-1238, polyacetal copolymer of range of  $0.4\sim 50\text{g}/10\text{ min}$  is desirable.

As these copolymer component, you can list ethylene oxide and cyclic ether.

【0089】

In addition, regarding to this invention, you can list copolymer which copolymerizes polybutylene terephthalate homopolymer and naphthalenedicarboxylic acid, diethylene glycol, 1,4- cyclohexane dimethanol etc which consist of for example terephthalic acid and 1 and 4 -butanediol as polybutylene terephthalate resin which is used, to this.

【0090】

In addition, regarding to this invention, proportion to polyester of the said crystalline thermoplastic resin which is used  $0.1\text{ppb}\sim 1000\text{ppm}$ , preferably  $0.3\text{ppb}\sim 100\text{ppm}$ , more preferably  $0.5\text{ppb}\sim 1\text{ppm}$ , furthermore is preferably  $0.5\text{ppb}\sim 45\text{ppb}$ .

When compounded amount is under  $0.1\text{ppb}$ , crystallization rate becomes very slow, because crystallization of mouth part of hollow molded article becomes insufficient, when cycle time is made short, because shrinkage of mouth part is not settled inside specification value range, becomes capping deficiency, in addition, heat resistance hollow molded article the soiling of drawing heat-set mold which forms is extreme, When it tries to obtain transparent hollow molded article it must clean mold in frequent.

In addition when it exceeds  $1000\text{ppm}$ , crystallization rate becomes quick, the crystallization of mouth part of hollow molded article becomes excessive, because of this because contraction shrinkage of mouth part is not settled inside specification value range, becomes capping deficiency and a leak of contents occurs, in addition premolded article for hollow molded article does whitening, because of this normal drawing becomes impossible.

In addition, in case of sheet, when it exceeds  $1000\text{ppm}$ , the transparency becomes very bad, in addition also stretching

で正常な延伸が不可能で、厚み斑の大きな、透明性の悪い延伸フィルムしか得られない。

[0091]

前記の結晶性熱可塑性樹脂からなる部材とポリエステルを接触処理させる場合、該結晶性熱可塑性樹脂はポリエステルチップの表面に付着した状態で存在しているのが望ましいが、ポリエステルチップが該部材へ衝突する際の衝撃力や接触する際の圧着力等の大きさによって、あるいは該結晶性熱可塑性樹脂部材の耐衝撃性や耐剥離性等の性質によって、該結晶性熱可塑性樹脂部材がポリエステルチップに付着しない状態で、すなわちポリエステルチップとは独立した状態で、前記の接触処理されたポリエステルチップと混合された状態になっているものもある。

このような混合状態のポリエステルから得られた成形体は、その結晶化速度が非常に早くなりすぎたり、またその速度の変動が非常に大きくなる。

中空成形体用予備成形体の場合には、これの白化や透明性の斑がひどく、正常な延伸が不可能で、厚み斑が大きい、透明性の悪い中空成形体しか得られない。

また通常は微細な細粒として存在するが、時には平均粒径が約 0.5-数 mm の大きさの粒状体や塊状体の形態でポリエステルチップと独立した状態で前記の接触処理されたポリエステル中に混在する場合もある。

このような場合には、該結晶性熱可塑性樹脂は得られた成形体中で異物となり、その結果、得られた成形体には、厚み斑、空孔、白化等の欠点が多くなる。

したがって、ポリエステルチップと独立して存在している該結晶性熱可塑性樹脂の細粒状体、粒状体や塊状体を成形前に除去しておくことが望ましい。

[0092]

該接触処理工程(d)で処理されたポリエステルから該結晶性熱可塑性樹脂の細粒状体、粒状体や塊状体を分離除去する方法としては下記のような方法が挙げられる。

property becoming bad and normal drawing being impossible, uneven thickness is large, only drawn film where transparency is bad it can acquire.

[0091]

When contact process it does member and polyester which consist of theaforementioned crystalline thermoplastic resin, as for said crystalline thermoplastic resin it is desirable to exist with state which deposits in surface of polyester chip, but when polyester chip colliding to said member, when impact force and contacting, with pressure bonding force or other size, or with impact resistance and peel resistance or other property of said crystalline thermoplastic resin member, with state where the said crystalline thermoplastic resin member does not deposit in polyester chip, Namely polyester chip with state which becomes independent, there are also some which become state which polyester chip which theaforementioned contact process is done is mixed.

As for molded article which is acquired from polyester of this kind of mixed state, crystallization rate becomes very too quick, in addition fluctuation of velocity becomes very large.

In case of premolded article for hollow molded article, this whitening and mottling of the transparency are terrible, normal drawing being impossible, uneven thickness is large, only hollow molded article where transparency is bad it can acquire.

In addition usually it exists as microscopic fine grain, but when time with the state where average particle diameter approximately becomes independent with polyester chip with grain of size of 0.5 - several mm and form of the massive body in polyester which aforesaid contact process is done it exists together it is.

In this kind of case, said crystalline thermoplastic resin becomes foreign matter in molded article which is acquired, as a result, uneven thickness, void, whitening or other deficiency becomes very many in molded article which is acquired.

Therefore, becoming independent with polyester chip, fine granule body of the said crystalline thermoplastic resin which exists, it removes grain and massive body before forming, it is desirable.

[0092]

As description below you can list method fine granule body of the said crystalline thermoplastic resin, separation and removal is done grain and massive body as method which from polyester which was treated with said contact process step (d).



すなわち、水処理工程(c)で処理された熔融重縮合ポリエステルまたは固相重合ポリエステルの結晶性熱可塑性樹脂からなる部材と接触処理させたあと、振動篩工程及び空気流による気流分級工程等で処理する方法、あるいはイオン交換水による水洗工程で処理する方法、あるいは浮遊選別処理する方法等によって処理することによって、これらの細粒状、粒状及び塊状の結晶性熱可塑性樹脂を除去する。

このような該結晶性熱可塑性樹脂の細粒状体、粒状体や塊状体を分離除去する方法は、後記のポリエステルのファインやフィルム状物を除去する方法としても有効である。

[0093]

また通常、熔融重縮合されたポリエステルはチップ化されたあと、輸送配管中を貯蔵用サイロ等へ輸送されたり、また固相重合工程(f)、水処理工程(c)や結晶性熱可塑性樹脂からなる部材との接触処理工程(d)などの次の工程に輸送される。

また固相重合したポリエステルチップも同様に次工程や貯蔵用サイロ等へ輸送される。

このようなチップの輸送を、例えば空気を使用した強制的な低密度輸送方法で行うと、ポリエステルのチップの表面には配管との衝突によって大きな衝撃力がかかり、この結果ファインやフィルム状物が多量に発生する。

このようなファインやフィルム状物はポリエステルの結晶化を促進させる効果を持っており、多量に存在する場合には得られた成形体の透明性が非常に悪くなる。

また、このようなファインやフィルム状物等には、正常な融点より約 10~20 deg C 以上高い融点を持つものが含まれる。

また、回転式の固相重合装置を用いて固相重合したり、あるいはポリエステルチップに衝撃力やせん断力がかかる送り装置を用いたりする場合にも、正常な融点より約 10~20 deg C 以上高い融点のファインやフィルム状物が非常に多量に発生する。

これは、チップ表面に加わる衝撃力等の大きな力のためにチップが発熱すると同時にチップ表面においてポリエステルの配向結晶化が起こり、緻密な結晶構造が生じるためではないかと推定される。

melt condensation polymerization polyester or solid phase polymerization polyester which was treated with namely, water treatment step (c) member and contact process which consist of crystalline thermoplastic resin after doing, method of treating with shaking sieve step and with air stream stream classification step etc. Or method with deionized water of treating with water wash step. Or these fine granule, particulate and massive crystalline thermoplastic resin are removed it treats with the method etc which floating it sorts treats with.

fine granule body of this kind of said crystalline thermoplastic resin, method which grain and massive body separation and removal is done is effective as fine of the polyester of postscript and method which removes film.

[0093]

In addition polyester which usually, melt condensation polymerization is done making into a chip after being done, in transport pipe is transported to silo etc for storage, in addition solid phase polymerization step (f), water treatment step (c) and is transported to contact process step (d) or other following step of member which consists of crystalline thermoplastic resin.

In addition also polyester chip which solid phase polymerization is done is transported to next step and silo etc for storage in same way.

When it transports this kind of chip, with forcible low density transport method which uses the for example air, large impact force depends on surface of chip of polyester in collision with pipe, result fine and film occur in large amount.

This kind of fine and film have effect which promotes the crystallization of polyester, when it exists in large amount, transparency of the molded article which is acquired becomes very bad.

In addition, those which have approximately 10 - 20 deg C or greater high melting point than the normal melting point are included in this kind of fine and film etc.

In addition, solid phase polymerization it does making use of solid phase polymerization device of rotary type, when or feed equipment where impact force and shear force depend on polyester chip is used, fine and film of approximately 10 - 20 deg C or greater high melting point than the normal melting point occur very in large amount.

As for this, when impact force or other which joins to chip surface chip the heat emission does because of great power simultaneously oriented crystallization of the polyester happens in chip surface, that is presumed whether is not, because dense crystal structure occurs.

[0094]

前記のファイン等の融点は、示差走査熱量計(DSC)を用いて下記の方法で測定するが、熔融重合ポリエステルのチップの融点は通常1つであり、また固相重合ポリエステルの融点は、固相重合条件によって1つであったり、2つであったりする。

一方、ファイン等の融点を表す融解ピーク温度は、1つ、あるいはそれ以上の複数の融解ピークから構成され、本発明では、融解ピークが1つの場合には、そのピーク温度を、また融解ピークが複数個の場合には、これらの複数の融解ピークの内、最も高温側の融解ピーク温度を、「ファイン等の融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度」と称して、実施例等においては「ファイン等の融点」とする。

[0095]

前記のような正常な融点より約 10~20 deg C 以上高い融点を持つポリエステルのファインやフィルム状物をポリエステルチップと共に固相重合処理すると、これらの融点はこれらの処理前よりさらに高くなる。

また、正常な融点より約 10 deg C 以上高くない融点を持つファインやフィルム状物でも、前記のこれらの処理によって、これらの融点は正常な融点より約 10~20 deg C 以上高い融点を持つようになる。

これは、これらの処理により、結晶構造がさらに緻密な結晶構造に変化するためであろうと推定される。

[0096]

このような正常な融点より約 10~20 deg C 以上高い融点のファインやフィルム状物を含むポリエステルを通常の成形条件で成形する場合は、熔融成形時に結晶が完全に熔融せず、結晶核として残る。

この結果、加熱時の結晶化速度が早くなるため中空成形容器の口栓部の結晶化が過大となり、このため口栓部の収縮量が規定値範囲内におさまらなくなり、口栓部のキャッピング不良となり内容物の漏れが生じるという問題が起こる。

また中空成形用予備成形体が白化し、このため正常な延伸が不可能となり、厚み斑が生じ、また結晶化速度が速いため得られた中空成形体の透明性が悪くなり、また透明性の変動も大と

[0094]

It measures aforementioned fine or other melting point, with below-mentioned method making use of differential scanning calorimeter (DSC), but as for melting point of chip of the melt condensation polymerization polyester usually with one, in addition as for melting point of the solid phase polymerization polyester, with one, it is a two with solid phase polymerization condition, \*.

On one hand, melting peak temperature which displays fine or other melting point one, or configuration is done from melting peak of plural above that, with this invention, when melting peak is one, peak temperature, in addition when melting peak is the plurality, among melting peak of these plural, most "Most peak temperature of high temperature side of fine or other melting peak temperature" with naming melting peak temperature of high temperature side, regarding Working Example etc "fine or other melting point" with does.

[0095]

When aforementioned way fine and film of polyester which has approximately 10 - 20 deg C or greater high melting point than normal melting point are done with polyester chip solid phase polymerization, these melting point furthermore become higher than before these treating.

In addition, even from fine and film which have melting point which approximately 10 deg C or greater is not higher than normal melting point, description above remain and others in treatment, these melting point reach point where it has approximately 10 - 20 deg C or greater high melting point than normal melting point.

This is presumed that probably will be, in order crystal structure furthermore to change in dense crystal structure, with these treatments.

[0096]

When it forms with conventional molding condition, crystal does not melt fine of approximately 10 - 20 deg C or greater high melting point than this kind of normal melting point and polyester which includes film completely at time of melt molding, remains as crystal nucleus.

As a result, because crystallization rate when heating becomes quick, crystallization of mouth part of hollow molding vessel becomes excessive, because of this shrinkage of mouth part stops being settled inside specification value range, capping deficiency of the mouth part becomes and problem that happens a leak of contents occurs.

In addition premolded article for hollow molding does whitening, because of this normal drawing becomes impossible, uneven thickness occurs, in addition because the crystallization rate is fast, transparency of hollow molded

なる。

【0097】

一般にポリエステルは、製造方法にもよるが、前記のような正常な融点より約 10~20 deg C 以上高い融点を持つファインやフィルム状物を含むファイン等を約 1~約 1000ppm 含有しており、しかもこのようなファイン等はポリエステルチップに均一な混合状態で存在しているのではなくて偏在している。

したがって、このようなポリエステルの流動条件下にポリエチレン等の融点が結晶性熱可塑性樹脂からなる部材と接触処理を行うと、結晶化速度はさらに早くなるが、その速度が非常に変動したポリエステルしか得られず問題となる。

【0098】

また、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートであるポリエステルの場合は、前記の最も高温側の融解ピーク温度が 265 deg C を越えるファインやフィルム状物を含む場合には、得られたポリエステルの結晶化速度が早くなりすぎたり、またその変動が非常に大きくなり問題となる。

【0099】

したがって、本発明のポリエステルの製造方法は、芳香族ジカルボン酸またはその機能的誘導体とグリコールまたはその機能的誘導体とをエステル化またはエステル交換する低重合体製造工程(a)、該低重合体製造工程で得られた低重合体を溶融重縮合する溶融重縮合工程(b)、該溶融重縮合工程で得られたポリエステルの水と接触処理させる水処理工程(c)、該水処理工程で得られたポリエステルの結晶性熱可塑性樹脂からなる部材と接触処理する接触処理工程(d)、該接触処理工程で得られたポリエステルからファイン及び/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(e)とを含むことを特徴とするポリエステルの製造方法であり、該結晶性熱可塑性樹脂からなる部材と接触処理されたポリエステルを該ファイン等除去工程(e)で処理することによって上記の問題点を解決するものである。

【0100】

また本発明のポリエステルの製造方法は、芳香族ジカルボン酸またはその機能的誘導体とグリ

article which is acquired becomes bad, in addition also fluctuation of transparency becomes with large.

【0097】

polyester depends on also manufacturing method generally, but aforementioned way approximately 1 - approximately 1000 ppm we contain fine which has approximately 10 - 20 deg C or greater high melting point than normal melting point and fine etc which includes film, furthermore as for this kind of fine etc is not in polyester chip to exist with uniformly mixed state and maldistribution we have done.

Therefore, when this kind of polyester member and contact process where the polyethylene or other melting point consists of crystalline thermoplastic resin under flow condition are done, crystallization rate furthermore becomes quick, but only polyester where velocity fluctuated very it is acquired and becomes problem.

【0098】

In addition, when it is a polyester where main repeat unit is ethylene terephthalate, when fine and film where melting peak temperature of aforementioned most high temperature side exceeds 265 deg C are included, crystallization rate of polyester which is acquired becomes too quick, in addition becomes the fluctuation to be large or problem very.

【0099】

Therefore, as for manufacturing method of polyester of this invention, aromatic dicarboxylic acid or functional derivative and glycol or low molecular weight polymer production step which functional derivative esterification or transesterification is done (a), melt condensation polymerization step which low molecular weight polymer which is acquired with said low molecular weight polymer production step the melt condensation polymerization is done (b), polyester which is acquired with said melt condensation polymerization step water and water treatment step which contact process is done (c), With manufacturing method of polyester which polyester which is acquired with the said water treatment step member and contact process which consist of crystalline thermoplastic resin contact process step which is done (d), includes removal process (e) such as fine which removes fine and/or film from polyester which is acquired with said contact process step and makes feature, Such as member and polyester which contact process is done said fine which consists of said crystalline thermoplastic resin with removal process it is something which solves the above-mentioned problem it treats (e) with.

【0100】

In addition as for manufacturing method of polyester of this invention, aromatic dicarboxylic acid or functional derivative

コルまたはその機能的誘導体とをエステル化またはエステル交換する低重合体製造工程(a)、該低重合体製造工程で得られた低重合体を熔融重縮合する熔融重縮合工程(b)、該熔融重縮合工程で得られたポリエステルを固相重合する固相重合工程(f)、該固相重合工程で得られたポリエステルの水と接触処理させる水処理工程(c)、該水処理工程で得られたポリエステルの結晶性熱可塑性樹脂からなる部材と接触処理する接触処理工程(d)、該接触処理工程で得られたポリエステルからファイン及び/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(e)とを含むことを特徴とするポリエステルの製造方法であり、該結晶性熱可塑性樹脂からなる部材と接触処理されたポリエステルの該ファイン等除去工程(e)で処理することによって前記と同様にして上記の問題点を解決するものである。

## 【0101】

前記の低重合体製造工程(a)、熔融重縮合工程(b)、水処理工程(c)、接触処理工程(d)およびファイン等除去工程(e)の全工程、あるいは低重合体製造工程(a)、熔融重縮合工程(b)、固相重合工程(f)、水処理工程(c)、接触処理工程(d)およびファイン等除去工程(e)の全工程を連続的に運転してもよい、また、例えば、低重合体製造工程(a)、熔融重縮合工程(b)、固相重合工程(f)および水処理工程(c)までを連続的に運転し、得られたポリエステルは貯蔵用サイロ等に一時的に貯め、ある期間経過したあと接触処理工程(d)とファイン等除去工程(e)で処理するなどしてもよい。

## 【0102】

また、該ファイン等除去工程(e)で処理されたポリエステルのファイン含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイン含有量とフィルム状物含有量の合計含有量のいずれかの含有量が、300ppm以下、好ましくは200ppm以下、より好ましくは100ppm以下、さらに好ましくは50ppm以下に低下させることによって上記の問題点をより一層解決することができる。

## 【0103】

and glycol or low molecular weight polymer production step which functional derivative esterification or transesterification is done(a), melt condensation polymerization step which low molecular weight polymer which is acquired with said low molecular weight polymer production step the melt condensation polymerization is done (b), solid phase polymerization step which polyester which is acquired with the said melt condensation polymerization step solid phase polymerization is done (f), polyester which is acquired with said solid phase polymerization step water and contact process water treatment step which is done (c), With manufacturing method of polyester which polyester which is acquired with the said water treatment step member and contact process which consist of crystalline thermoplastic resin contact process step which is done (d), includes removal process (e) such as fine which removes fine and/or film from polyester which is acquired with said contact process step and makes feature, It is something which solves above-mentioned problem such as the member and said fine which consists of said crystalline thermoplastic resin with removal process with polyester which contact process is done as similar to description above it treats (e) with.

## 【0101】

Aforementioned low molecular weight polymer production step (a), melt condensation polymerization step (b), water treatment step (c), contact process step (d) and all steps, of removal process (e) or low molecular weight polymer production step such as fine (a), melt condensation polymerization step (b), solid phase polymerization step (f), water treatment step (c), contact process step (d) and it is possible to drive all steps of removal process (e) such as fine to continuous and, in addition, the for example low molecular weight polymer production step (a), melt condensation polymerization step (b), solid phase polymerization step (f) and it drives to water treatment step (c) to continuous, polyester which it acquires accumulates to transient in silo etc for storage, a certain time passage after doing, contact process step (d) with treatssuch as is possible to do with removal process (e) such as fine.

## 【0102】

In addition, content of any of total content of fine content, film content, or fine content and film content of polyester which with removal process (e) such as said fine was treated, 300 ppm or less, preferably 200ppm or less, more preferably 100ppm or less, furthermore further can solve above-mentioned problem in preferably 50ppm or less it decreases with.

## 【0103】

このようなファイン等除去工程(e)によって前記のポリエステルチップとは独立に存在する該結晶性熱可塑性樹脂の細粒状体、粒状体や塊状体を除去すると同時に、前記のファイン等をも減少させることができる。

[0104]

該ファイン等除去工程(e)で処理されたポリエステルのファイン含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイン含有量とフィルム状物含有量の合計含有量のいずれかの含有量が 300ppm を越える場合は、得られたポリエステルからの成形体の加熱時の結晶化速度が早くなるため中空成形容器の口栓部の結晶化が過大となり、このため口栓部の収縮量が規定値範囲内におさまらなくなり、口栓部のキャッピング不良となり内容物の漏れが生じるという問題が生じる。

また中空成形用予備成形体が白化し、このため正常な延伸が不可能となり、厚み斑が生じ、また結晶化速度が速いため得られた中空成形体の透明性が悪くなり、また透明性の変動も大となる。

[0105]

また、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートであるポリエステルの場合は、該ファイン等除去工程(e)で処理されたポリエステル中に含まれるファインおよびまたはフィルム状物の融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度が、265 deg C を越える場合には、得られたポリエステルの結晶化速度が早くなりすぎたり、またその変動が非常に大きくなり問題となる。

[0106]

したがって本発明は、該ファイン等除去工程(e)で処理されたポリエステル中に含まれるファインおよびまたはフィルム状物の融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度が、265 deg C 以下であることによって上記の問題点をさらにより一層解決するものである。

[0107]

該接触処理工程(d)で得られたポリエステルからファインおよびまたはフィルム状物を分離除去する方法としては下記のような方法が挙げられる。

すなわち、熔融重合ポリエステルの場合には、ポリエステルの結晶性熱可塑性樹脂からなる部材と接触処理する直前あるいは該接触処理後において振動篩工程及び空気流による気

When such as this kind of fine aforementioned polyester chip fine granule body of said crystalline thermoplastic resin which exists in independence, grain and massive body are removed with removal process (e), simultaneously, decrease it pointsto also aforementioned fine etc, it is possible.

[0104]

When content of any of total content of fine content, film content, or fine content and film content of polyester which with removal process (e) exceeds 300 ppm such as said fine was treated, because crystallization rate when heating molded article from polyester which is acquired becomes quick crystallization of mouth part of hollow molding vessel becomes excessive, Because of this shrinkage of mouth part stops being settled inside specification value range, capping deficiency of mouth part becomes and problem that occurs a leak of contents occurs.

In addition premolded article for hollow molding does whitening, because of this normal drawing becomes impossible, uneven thickness occurs, in addition because the crystallization rate is fast, transparency of hollow molded article which is acquired becomes bad, in addition also fluctuation of transparency becomes with large.

[0105]

In addition, when it is a polyester where main repeat unit is ethylene terephthalate, when most peak temperature of high temperature side of melting peak temperature of fine and/or film which is included in polyester which with removal process (e) such as said fine was treated, it exceeds 265 deg C, crystallization rate of polyester which is acquired becomes too quick, in addition becomes fluctuation to be large or problem very.

[0106]

Therefore as for this invention, most peak temperature of high temperature side of melting peak temperature of fine and/or film which is included in polyester which with removal process (e) such as said fine was treated, is 265 deg C or less it is something which from furthermore solves above-mentioned problem more with.

[0107]

As description below you can list method separation and removal is done the fine and/or film as method which from polyester which is acquired with the said contact process step (d).

In case of namely, melt condensation polymerization polyester, method of treating with shaking sieve step and with air stream stream classification step etc polyester member and contact process which consist of crystalline

流分級工程等で処理する方法、あるいはイオン交換水による水洗工程で処理する方法等がある。

また固相重合ポリエステルの場合には、固相重合工程(f)の直前及び前記の結晶性熱可塑性樹脂からなる部材と接触処理する工程の直前や直後に別々に設置した振動篩工程及び空気流による気流分級工程、等で処理する方法、あるいはイオン交換水による水洗工程で処理する方法等が挙げられる。

#### [0108]

また前記のファイン等の融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度が 265 deg C を越えるファインおよび/またはフィルム状物を含まないようにする方法の一つとして、該結晶性熱可塑性樹脂と接触処理した後に前記のようなファイン等除去工程で処理する方法が挙げられる。

#### [0109]

また前記および下記の理由から該結晶性熱可塑性樹脂からなる部材との接触処理前のポリエステルが含有するファインやフィルム状物の含有量やそれらの性状等についても注意を払うことが必要である。

例えば、熔融重合ポリエステルの場合、該接触処理工程(d)へ供給される熔融重合ポリエステルが、融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度が 265 deg C を越えるファインおよび/またはフィルム状物を含まないようにすることによって目的を達成することができる。

#### [0110]

また固相重合ポリエステルの場合は、固相重合工程(f)へ供給される熔融重合ポリエステルおよび固相重合後の該接触処理工程(d)へ供給される固相重合ポリエステルが、それぞれ融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度が 265 deg C を越えるファインおよび/またはフィルム状物を含まないようにすることによって目的を達成することができる。

#### [0111]

また、前記の水処理工程(c)を経たポリエステルチップは水との接触処理前のチップよりも脆くなっており、例えば、ポリエステルチップ表面に大きな衝撃力がかかるロータリーフィダー等の回転式フィダーや空気を利用した強制的な低密度輸送

thermoplastic resin immediately before doing or in after said contact process . Or there is a method etc which with deionized water is treated with the water wash step .

In addition in case of solid phase polymerization polyester , immediately before solid phase polymerization step ( f ) and member and contact process which consist of aforementioned crystalline thermoplastic resin themethod of treating with shaking sieve step and with air stream stream classification step. etcwhich are installed separately immediately before and immediatelyafter step which is done. Or you can list method etc which with deionized water is treated with the water wash step .

#### [0108]

In addition you can list method which such as said crystalline thermoplastic resin with removal process and contact process after doing, aforementioned way fine is treated as one of method which it tries not to include fine and/or film wheremost peak temperature of high temperature side of aforementioned fine or other melting peak temperature exceeds 265 deg C.

#### [0109]

In addition attention is paid description above and concerning the content of fine and film which polyester before contact process of member which consists of said crystalline thermoplastic resin from below-mentioned reasoncontains and those properties etc it is necessary .

Case of for example melt condensation polymerization polyester , is supplied melt condensation polymerization polyester which, tries not toinclude fine and/or film where most peak temperature of high temperature side of melting peak temperature exceeds 265 deg C to said contact process step ( d ) , objective can be achieved with.

#### [0110]

In addition case of solid phase polymerization polyester , is supplied solid phase polymerization polyester which, triesnot to include fine and/or film where most peak temperature of high temperature side of therespective melting peak temperature exceeds 265 deg C to said contact process step ( d ) after melt condensation polymerization polyester and solid phase polymerization which to solid phase polymerization step ( f ) are supplied, objective can beachieved with .

#### [0111]

In addition, polyester chip which passes aforementioned water treatment step ( c ) hasbecome brittle in comparison with chip before contact process of thewater, when making use of forcible low density transport system which utilizes rotary feeder or other rotary type feeder and the air where impact

方式を利用して、融点が 250 deg C 以下の結晶性熱可塑性樹脂製の部材に接触処理させる接触処理工程(f)へ輸送配管中を輸送したりすると、ファインやフィルム状物が非常に大量に発生し、その含有量は、時にはポリエステルチップに対して 1000ppm 以上になる場合がある。

特に、接触処理時間が長くなったり、また処理温度が高くなる程、ファイン等の発生量が多くなる。

しかも、このようなファイン等はポリエステルチップに均一な状態で混合して存在しているのではなくて、偏在している。

したがって、このようなポリエステルを下記のようにポリエチレン等の融点が 250 deg C 以下の結晶性熱可塑性樹脂からなる部材と接触処理を行って得たポリエステルからの成形体の加熱時の結晶化速度は早くなるが、ファイン等の含有量が大きく変動したり、またポリエステル表面への該結晶性熱可塑性樹脂の付着量が大きく変動するためか、成形体の結晶化速度の変動や透明性の変動が非常に大きくなり問題となる。

#### [0112]

したがって、水処理工程(c)で処理されたポリエステルは、ファインおよび/またはフィルム状物を分離除去するためにファイン等除去工程へ輸送され、該結晶性熱可塑性樹脂からなる部材と接触処理する前に、これらを出来るだけ多量に除去することが重要である。

#### [0113]

このための対策として、該熔融重合工程(b)と該水処理工程(c)の中間工程および/または該水処理工程(c)と該接触処理工程(d)の中間工程に、ファインおよび/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(g)を追加することが望ましい。

#### [0114]

また該熔融重合工程(b)と固相重合工程(f)の中間工程、固相重合工程(f)と該水処理工程(c)の中間工程あるいは該水処理工程(c)と該接触処理工程(d)の中間工程の少なくとも一つの間工程に、ファインおよび/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(g)を追加することが望ましい。

ファイン等除去工程(g)としては、前記と同様の方法を用いることができる。

force which is large to for example polyester chip surface catches, melting point transports in transport pipe to contact process step (f) which contact process is done in the member of crystalline thermoplastic resin make of 250 deg C or less, fine and film occur very in large scale, content vis-a-vis polyester chip 1000 ppm or more ago are times time.

Especially, contact process time becomes long, extent and fine or other generated amount where in addition treatment temperature becomes high become many.

Furthermore, mixing this kind of fine etc to polyester chip with the uniform state, not being to exist, maldistribution it has done.

Therefore, this kind of polyester as description below doing member and contact process where polyethylene or other melting point consists of crystalline thermoplastic resin of 250 deg C or less, crystallization rate when heating molded article from polyester which it acquires becomes quick, but because fine or other content fluctuates largely, in addition deposited amount of said crystalline thermoplastic resin to polyester surface fluctuates largely?, Fluctuation of crystallization rate of molded article and fluctuation of transparency become very large and become problem.

#### [0112]

Therefore, member and contact process where polyester which was treated with water treatment step (c) is transported fine and/or film to removal process such as fine in order separation and removal to do, consists of said crystalline thermoplastic resin before doing, these are removed are important as much as possible in large amount.

#### [0113]

As countermeasure for this, said melt condensation polymerization step (b) with intermediate process and/or said water treatment step of said water treatment step (c) (c) with removal process (g) such as fine which removes fine and/or film is added to intermediate process of said contact process step (d), is desirable.

#### [0114]

In addition said melt condensation polymerization step (b) with intermediate process, solid phase polymerization step of solid phase polymerization step (f) (f) with the intermediate process or said water treatment step of said water treatment step (c) (c) with removal process (g) such as fine which removes fine and/or film is added to intermediate process of at least one of the intermediate process of said contact process step (d), is desirable.

removal process such as fine (g) as, method which is similar to description above can be used.

[0115]

本発明の製造方法は、該水処理工程(c)、該接触処理工程(d)あるいは該固相重合工程(f)へ供給されるポリエステルファインの含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイン含有量とフィルム状物含有量の合計含有量のいずれかの含有量を 300ppm 以下、好ましくは 200ppm 以下、より好ましくは 100ppm 以下、さらに好ましくは 50ppm 以下に低下させることによってさらにより一層上記の問題点を解決するものである。

[0116]

また本発明の製造方法は、該水処理工程(c)、該接触処理工程(d)あるいは該固相重合工程(f)へ供給されるポリエステル中に含まれるファインおよび/またはフィルム状物の、融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度が、265 deg C 以下であることによってさらにより一層上記の問題点を解決するものである。

[0117]

該結晶性熱可塑性樹脂との接触処理前のポリエステルがこのような高温の融点を持つファイン等を含まないようにするための具体的な方法の例をつぎに説明する。

熔融重縮合ポリエステルの場合は、熔融重縮合後ダイスより熔融ポリエステルの水中に押出して水中でカットする方式、あるいは大気中に押出した後、直ちに冷却水で冷却しながらカットする方式によってチップ化し、ついでチップ状に形成したポリエステルチップを水切り後、振動篩工程および空気流による気流分級工程、あるいは水洗処理工程によって所定のサイズ以外の形状のチップやファインやフィルム状物を除去し、プラグ輸送方式やバケット式コンベヤ輸送方式により貯蔵用タンクに送る。

該タンクからのチップの抽出はスクリュ-式フィーダにより、次工程へはプラグ輸送方式やバケット式コンベヤ輸送方式によって輸送し、該接触処理工程(d)の直前や直後に空気流による気流分級工程、あるいは水洗処理工程を設けてファイン除去処理を行う。

また、固相重合ポリエステルの場合には、前記のファインやフィルム状物の除去処理を行った熔融重縮合ポリエステルの再度、固相重合工程(f)直前で空気流による気流分級工程、あるいは水洗処理工程によってファインやフィルム状物の除去を行い、固相重合工程(f)へ投入する。

[0115]

manufacturing method of this invention, said water treatment step (c), said contact process step (d) or content of the any of total content of fine content, film content, or fine content and film content of the polyester which to said solid phase polymerization step (f) is supplied 300 ppm or less, preferably 200ppm or less, more preferably 100ppm or less, furthermore from furthermore is something which more solves above-mentioned problem in preferably 50ppm or less it decreases with.

[0116]

In addition as for manufacturing method of this invention, said water treatment step (c), said contact process step (d) or, most peak temperature of high temperature side of melting peak temperature of fine and/or film which is included in polyester which to said solid phase polymerization step (f) is supplied, is 265 deg C or less, from furthermore it is something which more solves the above-mentioned problem with.

[0117]

Example of exemplary method in order to try not to include fine etc where polyester before contact process of said crystalline thermoplastic resin has melting point of this kind of high temperature is explained next.

Case of melt condensation polymerization polyester, molten polyester doing to push out to underwater from the die after melt condensation polymerization, while extrusion it is in system, or atmosphere which it cuts off at underwater after, at once with cooling water cooling polyester chip which making into a chip it did with system which it cuts off, formed next in chip after dewatering, With shaking sieve step and air stream it removes chip and fine and film of geometry other than predetermined size with stream classification step, or the water washing step it sends to tank for storage due to plug transport system and bucket type conveyer transport system.

To next step it transports extract of chip from said tank with plug transport system and bucket type conveyer transport system with screw type feeder, immediately before and immediately after said contact process step (d) provides stream classification step. or the water washing step with air stream and does fine removal treatment.

In addition, in case of solid phase polymerization polyester, aforementioned fine and the melt condensation polymerization polyester which did removal treatment of film for second time, immediately before solid phase polymerization step (f) with air stream it removes fine and film with stream classification step, or water washing step throws to solid phase polymerization step (f).



固相重合装置としては、チップ、特にその表面に衝撃やせん断がかからない装置を使用することも重要である。

熔融重縮合したプレポリマ-チップを固相重合設備へ輸送する際や固相重合後のポリエステルチップを篩分工程、該接触処理工程(d)や貯槽等へ輸送する際には、これらの輸送の大部分はプラグ輸送方式やバケット式コンベヤ輸送方式を採用し、また結晶化装置や固相重合反応器からのチップの拔出はスクリュ-フィ-ダ-を使用するなどして、チップと工程の機器や輸送配管等との衝撃を出来るだけ抑えることができる装置を使用する。

[0118]

また、該結晶性熱可塑性樹脂からなる部材との接触処理前または/及び該結晶性熱可塑性樹脂からなる部材と接触処理後のポリエステルと接触する気体として、粒径  $0.3\sim 5\mu\text{m}$  の粒子が  $1000000(\text{個}/\text{立方フィート})$  以下の、好ましくは  $500000(\text{個}/\text{立方フィート})$  以下、さらに好ましくは  $100000(\text{個}/\text{立方フィート})$  以下の、系外より導入される気体を使用することが望ましい。

気体中の粒径  $5\mu\text{m}$  を超える粒子は、特に限定するものではないが、好ましくは  $5(\text{個}/\text{立方フィート})$  以下、さらに好ましくは  $1(\text{個}/\text{立方フィート})$  以下である。

[0119]

ポリエステルの製造工程において、熔融重縮合工程や固相重合工程等から篩分工程や気流分級工程等の各工程を経由してサイロ、成形機のホッパ、輸送用コンテナ等の容器に充填されるが、これらの工程間のポリエステルの輸送や乾燥には、一般に送風機等によって処理設備近辺の空気を工程に採り入れて使用される。

従来は、このような空気は、これを未処理のまままで使用するか、または、JIS B 9908(1991)で規定される形式 3 のような低性能フィルタユニットを装着した清浄機によって処理しただけで使用するのが一般的であった。

しかし、このような工程で処理されたポリエステルからは、透明性が悪い成形体しか得られないという問題が生じる場合があった。

特に、該結晶性熱可塑性樹脂からなる部材との接触処理工程の前後において、ポリエステルと接触する気体として前記のような品質の空気を用いると、得られた成形体の結晶化速度や透明

As solid phase polymerization device, also it is important to use device where impact and shear do not depend on chip, especially surface.

When transporting prepolymer chip which melt condensation polymerization is done to solid phase polymerization facility and when polyester chip after solid phase polymerization transporting sieve classification step, said contact process step (d) and to the storage tank etc, major portion of these transports adopts plug transport system and the bucket type conveyor transport system, in addition as for extract of chip from the crystallization device and solid phase polymerization reactor uses screw feeder such as doing, device which holds down of chip and impact of equipment and transport pipe etc of step as much as possible and is possible is used.

[0118]

In addition, particle of particle diameter  $0.3\sim 5\mu\text{m}$ , below preferably  $500000(\text{cubic feet})$  of  $1000000(\text{cubic feet})$  or less, furthermore vapor which is introduced is used, from outside the system below preferably  $100000(\text{cubic feet})$  as vapor which contacts with the polyester after member and contact process which of and/or said crystalline thermoplastic resin before the contact process of member which consists of said crystalline thermoplastic resin consist, is desirable.

particle which exceeds particle diameter  $5\mu\text{m}$  in vapor is not something which especially is limited. Below preferably  $5(\text{cubic feet})$ , furthermore it is below preferably  $1(\text{cubic feet})$ .

[0119]

It is filled in container or other vessel for hopper, transport of silo, molding machine in the production step of polyester, via sieve classification step and stream classification step or other each step from the melt condensation polymerization step and solid phase polymerization step etc, but in transporting and drying polyester between step of these, air of treatment facility neighborhood with such as blower is taken generally in step and it can need and is used.

Until recently, this kind of air used this with untreated way, or or just treated it was general to use with cleaning machine which mounts low performance filter unit like form 3 which is stipulated with Japanese Industrial Standard JIS B 9908 (1991).

But, there were times when problem that occurs only molded article where transparency is bad can be acquired, from polyester which was treated with this kind of step.

Especially, when aforementioned way air of quality is used as vapor which contacts with polyester in front and back of contact process step of member which consists of said crystalline thermoplastic resin, crystallization rate and

性等の変動が大となり問題となる可能性が大きい。

[0120]

したがって、本発明の該結晶性熱可塑性樹脂からなる部材との接触処理によるポリエステル製の製造方法においては、ファインおよび/またはフィルム状物を分離除去する工程の直前から、それ以降の工程においてポリエステルと接触する気体として、粒径  $0.3\sim 5\mu\text{m}$  の粒子が  $1\sim 1000000$ (個/立方フィート)の系外より導入される気体を使用することが好ましい。

[0121]

なお、気体中の粒径  $0.3\mu\text{m}$  未満の粒子に関しては、特に規定するものではないが、透明な成形体を与える樹脂を得るためには、少ない方が好ましい。

粒径  $0.3\mu\text{m}$  未満の粒子数としては好ましくは  $10000000$ (個/立方フィート)以下、より好ましくは  $5000000$ (個/立方フィート)以下、さらに好ましくは  $2000000$ (個/立方フィート以下)である。

[0122]

以下に、系外から導入する気体中の粒径  $0.3\sim 5\mu\text{m}$  の粒子数を  $1000000$ (個/立方フィート)以下に制御する方法を例示するが、本発明はこれに限定するものではない。

[0123]

系外から導入する気体中の粒径  $0.3\sim 5\mu\text{m}$  の粒子数を  $1000000$ (個/立方フィート)以下にする方法としては、系外から導入する気体がポリエステルチップと接触するまでの工程中の少なくとも 1ヶ所以上に該粒子を除去する清浄化装置を設置する。

該気体が処理設備近辺の空気の場合は、該空気採り入れ口から送風機によって導入した空気がポリエステルチップと接触するまでの工程中に、JIS B 9908(1991)で規定される形式 1 又は/及び形式 2 のフィルタユニットを装着した気体清浄装置を設置し、該空気中の粒径  $0.3\sim 5\mu\text{m}$  の粒子数を  $1000000$ (個/立方フィート)以下にすることが好ましい。

[0124]

また、該空気採り入れ口に JIS B 9908(1991)で規定される形式 3 のフィルタユニットを装着した気体清浄装置を設置して、前記のフィルタユニットを装着した気体清浄装置と併用することによ

transparency or other fluctuation of molded article which is acquired become with large and possibility which becomes problem is large.

[0120]

Therefore, regarding manufacturing method of polyester with contact process of the member which consists of said crystalline thermoplastic resin of this invention, particle of the particle diameter  $0.3\sim 5\mu\text{m}$  vapor which is introduced is used from outside the system of  $1\sim 1000000$  (/cubic feet) as vapor which contacts with polyester from immediately before step which fine and/or film separation and removal is done, in step after that, is desirable.

[0121]

Furthermore, it is not something which especially is stipulated in regard to particle under particle diameter  $0.3\mu\text{m}$  in vapor. In order to obtain resin which gives transparent molded article, less one is desirable.

Below preferably  $10000000$  (/cubic feet) and below more preferably  $5000000$  (/cubic feet), furthermore it is a preferably  $2000000$  (Or less of /cubic feet) as number of particles under particle diameter  $0.3\mu\text{m}$ .

[0122]

method which controls number of particles of particle diameter  $0.3\sim 5\mu\text{m}$  in vapor which is introduced below, from outside the system  $1000000$  (/cubic feet) or less is illustrated, but this invention is not something which is limited in this.

[0123]

Until vapor which is introduced from outside the system as method which designates number of particles of particle diameter  $0.3\sim 5\mu\text{m}$  in vapor which is introduced from outside the system as  $1000000$  (/cubic feet) or less, contacts with the polyester chip, cleaning device which removes said particle at least in one site or more in the step is installed.

Case said vapor is air of treatment facility neighborhood, until the said air it takes and needs air which from mouth is introduced with blower contacts with polyester chip, in step, vapor cleaning device which mounts filter unit of form 1 and/or form 2 which is stipulated with Japanese Industrial Standard JIS B 9908 (1991) is installed, number of particles of particle diameter  $0.3\sim 5\mu\text{m}$  in said air is designated as  $1000000$  (/cubic feet) or less, it is desirable.

[0124]

In addition, installing vapor cleaning device which mounts filter unit of the form 3 which in said air intake is stipulated with Japanese Industrial Standard JIS B 9908 (1991), it extends lifetime of aforementioned filter unit, it jointly uses

って前記のフィルタユニットの寿命を延ばすことが可能である。

[0125]

気体中の粒子を除去する JIS B 9908(1991)で規定される形式 1 の超高性能のフィルタ(以下、HEPA フィルタと略称する)ユニットの素材としては、ガラス繊維からなる濾紙が挙げられる。

[0126]

また、JIS B 9908(1991)で規定される形式 2 の高性能フィルタユニットの素材としては、ポリプロピレン繊維からなるフィルタやポリテトラフルオロエチレンフィルムと PET 繊維布の積層体からのフィルタ等が挙げられる。

一般には、ポリプロピレン繊維製の静電フィルタが使用される。

[0127]

また、JIS B 9908(1991)で規定される形式 3 の低性能フィルタユニットの素材としては、PET やポリプロピレンからなる不織布等が挙げられる。

[0128]

本発明に用いられるポリエステルには、必要に応じて他の添加剤、例えば、公知の紫外線吸収剤、酸化防止剤、酸素吸収剤、酸素捕獲剤、外部より添加する滑剤や反応中に内部析出させた滑剤、離型剤、核剤、安定剤、帯電防止剤、染料、顔料などの各種の添加剤を配合してもよい。

上記の本発明の製造方法によって得られたポリエステルは、射出成形及び延伸ブロー成形されて延伸中空成形体に、また押出成形されてシート状物等に成形される。

[0129]

#### 【実施例】

以下本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、本明細書中における主な特性値の測定法を以下に説明する。

[0130]

(1)ポリエステルの極限粘度(IV)

1,1,2,2-テトラクロロエタン/フェノール(2:3 重量比)

with vapor cleaning device which mounts aforementioned filter unit with it is possible.

[0125]

You can list filter paper which consists of glass fiber as material of the filter (Below, HEPA filter it abbreviates.) unit of ultrahigh performance of form 1 which is stipulated with the Japanese Industrial Standard JIS B 9908 (1991) which removes particle in vapor.

[0126]

In addition, you can list filter and polytetrafluoroethylene film and filter etc from laminate of PET cloth which consist of polypropylene fiber as material of high performance filter unit of form 2 which is stipulated with Japanese Industrial Standard JIS B 9908 (1991).

electrostatic filter of polypropylene fiber make is used for generality.

[0127]

In addition, you can list PET and nonwoven fabric etc which consist of polypropylene as material of low performance filter unit of form 3 which is stipulated with Japanese Industrial Standard JIS B 9908 (1991).

[0128]

From according to need other additive, for example known ultraviolet absorber, antioxidant, oxygen scavenger, oxygen scavenger, outside interior it is possible to polyester which is used for this invention, to combine lubricant, mold release, nucleating agent, stabilizer, antistatic agent, dye, pigment or other various additive which were precipitated in lubricant and reaction which are added.

polyester which is acquired with manufacturing method of above-mentioned this invention, injection molding and drawing blow molding being done, in drawing hollow molded article, in addition extrusion molding being done, forms in sheet etc.

[0129]

#### 【Working Example(s)】

Below this invention is explained concretely with Working Example, but this invention is not something which is limited in these Working Example.

Furthermore, measurement method of main property value in this specification is explained below.

[0130]

intrinsic viscosity of (1) polyester (IV)

1, 1, 2 and 2 -tetrachloroethane /phenol it sought from

混合溶媒中 30 deg C での溶液粘度から求めた。

## [0131]

(2)ポリエステルジエチレングリコール含有量(以下「DEG 含有量」という)

メタノールによって分解し、ガスクロマトグラフィにより DEG 量を定量し、全グリコール成分に対する割合(モル%)で表した。

## [0132]

(3)ポリエステルの環状 3 量体の含有量(以下「CT 含有量」という)

試料をヘキサフルオロイソプロパノール/クロロフォルム混合液に溶解し、さらにクロロフォルムを加えて希釈する。

これにメタノールを加えてポリマーを沈殿させた後、濾過する。

濾液を蒸発乾固し、ジメチルフォルムアミドで定容とし、液体クロマトグラフ法よりエチレンテレフタレート単位から構成される環状 3 量体を定量した。

## [0133]

(4)ポリエステルのアセトアルデヒド含有量(以下「AA 含有量」という)

試料/蒸留水=1 グラム/2cc を窒素置換したガラスアンプルに入れた上部を溶封し、160 deg C で 2 時間抽出処理を行い、冷却後抽出液中のアセトアルデヒドを高感度ガスクロマトグラフィで測定し、濃度を ppm で表示した。

## [0134]

(5)ポリエステルの溶融時の環状 3 量体増加量(ΔCT 量)

乾燥したポリエステルチップ 3g をガラス製試験管に入れ、窒素雰囲気下で 290 deg C のオイルバスに 60 分浸漬させ溶融させる。

溶融時の環状 3 量体増加量は、次式により求める。

溶融時の環状 3 量体増加量(重量%)=溶融後の環状 3 量体含有量(重量%)-溶融前の環状 3 量体含有量(重量%)

## [0135]

(6)ファインの含有量およびフィルム状物含有量の測定

solution viscosity with 30 deg C in (2: 3 weight ratio) mixed solvent.

## [0131]

You call DEG content \*)Below diethylene glycol content of (2) polyester

It disassembled with methanol, quantification it did DEG amount with the gas chromatography, it displayed with relative (mole %) for total glycol component.

## [0132]

content of cyclic trimer of (3) polyester (Below "CT content" with you call)

It melts sample in hexafluoroisopropanol /chloroform mixed solution, it dilutes furthermore including the chloroform.

polymer after precipitating, is filtered in this including the methanol.

evaporating and drying to solid it did filtrate, made constant volume with dimethyl formamide, from liquid chromatography method quantification it did cyclic trimer which configuration is done from ethylene terephthalate unit.

## [0133]

acetaldehyde content of (4) polyester (Below "AA content" with you call)

upper part which was inserted in glass ampoule which sample /distilled water =1 gram /2cc nitrogen substitution is done melt sealing was done, 2 hours extraction were done with 160 deg C, after cooling acetaldehyde in extracted liquid was measured with high sensitivity gas chromatography, concentration was indicated with ppm.

## [0134]

cyclic trimer increased weight when melting (5) polyester (\*CT amount)

You insert polyester chip 3g which it dries in glass test tube, under nitrogen atmosphere 60 min soak in oil bath of 290 deg C and melt.

It seeks cyclic trimer increased weight when melting, with next formula.

cyclic trimer increased weight when melting (weight %)  
cyclic trimer content after = melting (weight %) - cyclic trimer content before melting (weight %)

## [0135]

content of (6) fine and measurement of film content

樹脂約 0.5kg を、JIS-Z8801 による呼び寸法 5.6mm の金網をはった篩(A)と呼び寸法 1.7mm の金網をはった篩(直径 20cm)(B)を 2 段に組合せた篩の上に乗せ、テラオカ社製揺動型篩い振トウ機 SNF-7 で 1800rpm で 1 分間篩った。

この操作を繰り返し、樹脂を合計 20kg 篩った。

前記の篩(A)上にフィルム状物とは別に、2 個以上のチップがお互いに融着したものや正常な形状より大きなサイズに切断されたチップ状物が捕捉されている場合は、これらを除去した残りのフィルム状物および篩(B)の下にふるい落とされたファインは、別々にイオン交換水で洗浄し岩城硝子社製 G1 ガラスフィルターで濾過して集めた。

これらをガラスフィルタごと乾燥器内で 100 deg C で 2 時間乾燥後、冷却して秤量した。

再度、イオン交換水で洗浄、乾燥の同一操作を繰り返し、恒量になったことを確認し、この重量からガラスフィルタの重量を引き、ファイン重量およびフィルム状物の重量を求めた。

ファイン含有量あるいはフィルム状物含有量は、ファイン重量またはフィルム状物重量/篩いにかけて全樹脂重量、である。

これらの値より合計含有量を求める。

[0136]

(7)ファインおよびフィルム状物の融点測定

セイコ-電子工業(株)製の示差走査熱量計(DSC)、RDC-220 を用いて測定。

(6)において、20kg のポリエステルから集めたファインまたはフィルム状物を 25 deg C で 3 日間減圧下に乾燥し、これから一回の測定に試料 4mg を使用して昇温速度 20 deg C/分で DSC 測定を行い、融解ピーク温度の最も高温側の融解ピーク温度を求める。

測定は最大 10 ケの試料について実施し、最も高温側の融解ピーク温度の平均値を求める。

[0137]

(8)ポリエステルチップの平均密度およびプリフォーム口栓部の密度

硝酸カルシウム/水混合溶液の密度勾配管で 30 deg C で測定した。

[0138]

It calls resin approximately 0.5 kg , with JIS -Z8801 and \*is sieve (A ) with to call metal screen of dimension 5.6mm \* it is itplaces metal screen of dimension 1.7mm on sieve which combines sieve (diameter 20cm )(B ) in 2 -stage with [teraoka ] supplied shaking type sieve swing tow machine SNF-7 1 minute sieve \*is with 1800 rpm .

It repeats this operation, resin total 20kg sieve \* is.

When separately from film , chip of 2 or more mutually chip ones which are cut off to size which is larger than thing and normal geometry which melt adhesion are done trapping it is done on theaforementioned sieve (A ) , as for fine which under remaining film and sieve (B ) which remove these sieve was dropped, You washed separately with deionized water and filtered with Iwaki Glass supplied G1glass filter andgathered.

These every glass filter inside dryer 2 hours drying later, cooling with100 deg C, measured weight it did.

For second time, you washed with deionized water , repeated sameoperation of drying, became constant mass you verified , pulled the weight of glass filter from this weight , sought weight of fine weight and film .

fine content or film content is total resin weight , which was applied on fine weight or film weight /sieve .

total content is sought from these values.

[0136]

(7) fine and melting point measurement of film

It measures Seiko Instruments Inc. (DB 69-058-2077 ) make differential scanning calorimeter (DSC ) , making use of RDC-220.

In (6), fine or film which was gathered from polyester of20 kg with 25 deg C 3 -day period vacuum is dried under, from now on sample 4mg is used for one-time measurement and DSC measurement is done with heating rate 20 deg Cper minute ,most melting peak temperature of high temperature side of melting peak temperature is sought.

It executes measurement concerning sample of maximum 10 [ke ] , mostseeks average of melting peak temperature of high temperature side .

[0137]

average density of (8) polyester chip and density of preform mouth part

With density gradient tube of nitric acid calcium / water mixed solution it measured with 30 deg C.

[0138]

## (9)ヘイズ(霞度%)およびヘイズ斑

下記(12)の成形体(肉厚 5mm)および(13)の中空成形体の胴部(肉厚約 0.45mm)より試料を切り取り、日本電色(株)製ヘイズメータ、modelNDH2000で測定。

また、10回連続して成形した成形板(肉厚 5mm)のヘイズを測定し、ヘイズ斑は下記により求めた。

ヘイズ斑=ヘイズの最大値/ヘイズの最小値

【0139】

## (10)プリフォーム口栓部の加熱による密度上昇

プリフォーム口栓部を自家製の赤外線ヒータによって 60 秒間熱処理し、天面から試料を採取し密度を測定した。

【0140】

## (11)ボトルの厚み斑

後記する(13)の中空成形体の胴中央部からランダムに 4 ケ所試料(3cm×3cm)を切り取りデジタル厚み計でその厚さを測定した(同一試料内を 5 点ずつ測定し、その平均を試料厚みとした)。

厚み斑は下記により求めた。

厚み斑=厚みの最大値/厚みの最小値

【0141】

## (12)段付成形板の成形

乾燥したポリエステルを名機製作所製 M-150C(DM)射出成型機により、シリンダ温度 285 deg Cにおいて、10 deg C の水で冷却した段付平板金型(表面温度約 22 deg C)を用い成形する。

得られた段付成形板は、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11mm の厚みの約 3cm×約 5cm 角のプレートを階段状に備えたもので、1 個の重量は約 146g である。

5mm 厚みのプレートはヘイズ(霞度%)測定に使用する。

【0142】

## (13)中空成形体の成形

ポリエステルを脱湿空気を用いた乾燥機で乾燥

## (9) haze (haze % ) and haze mottling

molded article of below-mentioned (12) (thickness 5mm ) and shaft of hollow molded article of(13) (thickness approximately 0.45 mm ) from it cuts off sample , Nippon Denshoku Kogyo K.K. (DB 69-244-3708 ) make measures with haze meter , model NDH2000.

In addition, 10 times continuing, it measured haze of molded sheet (thickness 5mm ) which formed, it sought haze mottling with description below.

minimum value of maximum value /haze of haze mottling =haze

【0139】

## With heating (10) preform mouth part density rise

60 second thermal processing it did preform mouth part with infrared heater of homemade , sample recovered from top surface and measured density .

【0140】

## uneven thickness of (11) bottle

From torso central portion of hollow molded article of (13) which postscript is done 4 place sample (3 cm X 3cm ) were cut off in random and thickness was measured with the digital thickness gauge (At a time 5 points it measured inside same sample , made even sample thickness . )

It sought uneven thickness with description below.

minimum value of maximum value /thickness of uneven thickness =thickness

【0141】

## Formation of (12) stepped molded sheet

It forms making use of step attaching flat plate mold (surface temperature approximately 22 deg C ) which was cooled with water of 10 deg C polyester which it dries Meiki Co. Ltd. (DB 69-073-1195 ) make with M-150C (DM ) injection molding machine , in cylinder temperature 285 deg C.

As for stepped molded sheet which it acquires, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 and 10, being something which provides plate of approximately 3 cm X approximately 5 cm square of thickness of 11 mm for stepped state , as for weight of 1 they are approximately 146 g.

As for plate of 5 mm thickness you use for haze (haze % ) measurement.

【0142】

## Formation of (13) hollow molded article

It dried polyester with dryer which uses dehumidified air ,

し、各機製作所製 M-150C(DM)射出成型機により樹脂温度 287 deg C でプリフォームを成形した。

このプリフォームの口栓部を自家製の口栓部結晶化装置で加熱結晶化させた。

次にこの予備成形体を COPOPLAST 社製の LB-01E 成形機で縦方法に約 2.5 倍、周方向に約 3.8 倍の倍率に二軸延伸ブローし、引き続き約 150 deg C に設定した金型内で約 7 秒間熱固定し、容量が 2000cc の容器(胴部肉厚 0.45mm)を成形した。

延伸温度は 100 deg C にコントロールした。

[0143]

(14)中空成形体からの内容物の漏れ評価

前記(13)で成形した中空成形体に 90 deg C の温湯を充填し、キャッピング機によりキャッピングをしたあと容器を倒し放置後、内容物の漏洩を調べた。

また、キャッピング後の口栓部の変形状態も調べた。

[0144]

(15)チップ化工程の冷却水および水処理工程の導入水中のナトリウム含有量

、カルシウム含有量、マグネシウム含有量および珪素含有量粒子除去およびイオン交換済みの冷却水および導入水を探取し、岩城硝子社製 1G1 ガラスフィルタで濾過後、濾液を島津製作所製誘導結合プラズマ発光分析装置で測定。

[0145]

(16)導入水中およびリサイクル水中の粒子数の測定

粒子除去およびイオン交換済みの導入水、または濾過装置(5)および吸着塔(8)で処理したリサイクル水を光遮断法による粒子測定器である株式会社セイシン企業製の PAC 150 を用いて測定し、粒子数を個/10ml で表示した。

[0146]

(17)ポリエステルチップと接触する気体中の粒子数の測定

気体を強制的に送るための送風機等によって送られ、気体清浄装置を通過した気体をチップ

preform itformed with resin temperature 287 deg C with each machine factory make M-150C (DM ) injection molding machine .

mouth part of this preform thermal crystallization was done with mouth part crystallization device of the homemade .

With LB-01Emolding machine of COPOPLAST supplied in vertical method in approximately 2.5 times , circumferential direction biaxial stretching blowing it did this premolded article next in draw ratio of approximately 3.8 times , approximately 7 second heat-set it did inside mold which continuously is set to approximately 150 deg C, volume formed the vessel (shaft thickness 0.45mm ) of 2000 cc .

It controlled drawing temperature in 100 deg C.

[0143]

A leak evaluation of contents from (14) hollow molded article warm water of 90 deg C it was filled in hollow molded article which formed with theaforementioned (13), after doing capping , with capping machine itpushed down vessel and after leaving, inspected leak of the contents .

In addition, you inspected also deformed state of mouth part after the capping .

[0144]

cooling water of (15) making into a chip step and introduction underwater sodium content of water treatment step

cooling water and introduction water of calcium content , magnesium content and silicon content particle removal and ion exchange being completed it recovers, with Iwaki Glass supplied 1G1glass filter after filtering, Shimadzu Corporation (DB 69-055-8747 ) make measures filtrate with inductively coupled plasma photoemission analysis device .

[0145]

(16) introduction underwater and measurement of number of particles in recycled water

Introduction water, or filtration apparatus of particle removal and ion exchange being completed (5) and recycled water which was treated with adsorption column (8)was measured Seishin Enterprise Co. Ltd. which is a particle measuring apparatus with light shielding method (DN 69-077-8345 ) makemaking use of PAC 150, number of particles / was indicated with 10 ml .

[0146]

Measurement of number of particles in vapor which contacts with (17) polyester chip

It is sent with blower etc in order, to send vapor forcedly thevapor which passes vapor cleaning device before

と接触する前に気体本流と分岐して粒子測定器に導入して測定する。

5回測定を繰返し、平均値を求め、気体1立方フィート当たりの個数を計算する。

粒子測定器としては、リオン株式会社製の光散乱式粒子測定器、KC-01Bを用いた。

[0147]

(実施例 1)

予め反応物を含有している第1エステル化反応器に、高純度テレフタル酸とエチルグリコールとのスラリーを連続的に供給し、攪拌下、約250 deg C、0.5kg/cm<sup>2</sup>Gで平均滞留時間3時間反応を行った。

この反応物を第2エステル化反応器に送付し、攪拌下、約260 deg C、0.05kg/cm<sup>2</sup>Gで所定の反応度まで反応を行った。

また、結晶性二酸化ゲルマニウムを水に加熱溶解し、これにエチレングリコールを添加加熱処理した触媒溶液および磷酸のエチレングリコール溶液を別々にこの第2エステル化反応器に連続的に供給した。

このエステル化反応生成物を連続的に第1重縮合反応器に供給し、攪拌下、約265 deg C、25torrで1時間、次いで第2重縮合反応器で攪拌下、約265 deg C、3torrで1時間、さらに最終重縮合反応器で攪拌下、約275 deg C、0.5~1torrで1時間重縮合させた。

熔融重縮合反応物を冷却水(ナトリウム含有量が0.01ppm、マグネシウム含有量が0.02ppm、カルシウム含有量が0.03ppm、珪素含有量が0.07ppm、粒径1~25μmの粒子は2600個/10ml)で冷却しながら半固化状態でカットしてチップ化後、プラグ輸送方式で貯蔵用タンクへ輸送し、次いで振動式篩分工程および気流分級工程によってファインおよびフィルム状物を除去することにより、これらの合計含有量を約5ppm以下(ファイン等の融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度は、255 deg Cであった)とし、次いで連続式固相重合装置へ輸送した。

窒素雰囲気下、約155 deg Cで結晶化し、さらに窒素雰囲気下で約200 deg Cに予熱後、連続固相重合反応器に送り窒素雰囲気下で約207 deg Cで固相重合した。

contacting with chip ,diverging with vapor main river, introducing into particle measuring apparatus , it measures.

5 time measurements are repeated, average is sought, number pervapor 1 cubic feet is calculated.

As particle measuring apparatus , light scattering type particle measuring apparatus , KC-01B of Rion KK make was used.

[0147]

(Working Example 1)

Beforehand, in 1 st esterification reactor which contains reaction product , it supplied slurry of high purity terephthalic acid and ethyl glycol to continuous , under agitating, reacted average residence time 3 hours with approximately 250 deg C, 0.5kg/cm<sup>2</sup>G.

It sent this reaction product to 2 nd esterification reactor , under agitating, with approximately 260 deg C, 0.05kg/cm<sup>2</sup>G reacted to predetermined degree of reaction .

In addition, crystalline germanium dioxide thermal decomposition was done in water, in this the ethyleneglycol solution of catalyst solution and phosphoric acid which ethyleneglycol addition heat treatment are done was supplied to continuous separately in these 2 nd esterification reactor .

It supplied this esterification reaction product to 1 st polycondensation reactor in continuous , under agitating, with approximately 265 deg C, 25torr 1 hour , with 2 nd polycondensation reactor under agitating, with approximately 265 deg C, 3torr 1 hour , furthermore with final polycondensation reactor under agitating, 1 hour condensation polymerization did next with approximately 275 deg C, 0.5~1torr .

While cooling melt condensation polymerization reaction ones with cooling water (sodium content 0.01 ppm , magnesium content 0.02 ppm , calcium content 0.03 ppm , silicon content as for particle of 0.07 ppm , particle diameter 1~25;μ m 2600 / 10 ml ) , cutting off with the semisolidified state , after making into a chip , it transported to tank for storage with plug transport system , approximately 5 ppm or less (Most peak temperature of high temperature side of fine or other melting peak temperature was 255 deg C. ) with it did these total content by next removing fine and film with shaker type sieve classification step and stream classification step , transported to continuous system solid phase polymerization device next.

Under nitrogen atmosphere , crystallization it did with approximately 155 deg C, furthermore under nitrogen atmosphere after preheating , sent to continual solid phase polymerization reactor in approximately 200 deg C and under nitrogen atmosphere solid phase polymerization did with



[0148]

処理槽上部の原料チップ供給口(1)、処理槽の処理水上限レベルに位置するオーバーフロー-排出口(2)、処理槽下部のポリエステルチップと処理水の混合物の排出口(3)、オーバーフロー-排出口から排出された処理水と、処理槽下部の排出口から排出されたポリエステルチップの水切り装置(4)を経由した処理水が、濾材が紙の連続式フィルタであるファイン濾過除去装置(5)および吸着塔(8)を経由して再び水処理槽へ送られる配管(6)、ISP社製のGAFフィルタ-バッグPE-1P2S(ポリエステルフェルト、濾過精度  $1\mu\text{m}$ )である水中の粒子除去装置とイオン交換装置を経由した、系外からの新しいイオン交換水をこの配管(6)の途中の導入口(9)に導入して得た水の導入口(7)を備えた内容量  $50\text{m}^3$  の塔型の、図1に示す処理槽を使用してポリエチレンテレフタレート(以下、PETと略称)チップを連続的に水処理した。

[0149]

前記の固相重合 PET チップを振動式篩分工程および気流分級工程によって処理し、ファイン及びフィルム状物の含有量を約  $10\text{ppm}$ (ファイン等の融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度は、 $248\text{ deg C}$ であった)とした後、処理水温度  $95\text{ deg C}$  にコントロールされた処理槽の上部の供給口(1)から連続投入し、水処理時間 3 時間で水処理槽下部の排出口(3)から PET チップを処理水と共に連続的に抽出しながら水処理を行った。

上記処理装置のイオン交換水導入口(9)の手前で採取した導入水中の粒径  $1\sim 25\mu\text{m}$  の粒子含有量は約  $1900$  個/ $10\text{ml}$ 、ナトリウム含有量が  $0.01\text{ppm}$ 、マグネシウム含有量が  $0.02\text{ppm}$ 、カルシウム含有量が  $0.03\text{ppm}$ 、珪素含有量が  $0.07\text{ppm}$  であり、また濾過装置(5)および吸着塔(8)で処理後のリサイクル水の粒径  $1\sim 40\mu\text{m}$  の粒子数は約  $18000$  個/ $10\text{ml}$  であった。

なお、チップ化の際の冷却水、水処理に用いた処理水は工業用水(河川伏流水由来)を ISP 社製の GAF フィルター-バッグ PE-1P2S(ポリエステルフェルト、濾過精度  $1\mu\text{m}$ )およびイオン交換装置で処理した

[0150]

approximately  $207\text{ deg C}$ .

[0148]

starting material chip supply port of treatment tank upper part (1), overflow exit aperture which is position of treated water upper limit level of treatment tank (2), polyester chip of treatment tank bottom and exit aperture of blend of the treated water (3), treated water which goes by way of water cutting apparatus (4) of polyester chip which is discharged from exit aperture of treated water and treatment tank bottom which are discharged from overflow exit aperture, pipe which again is sent to water treatment tank fine filtration removal apparatus where filter material is continuous system filter of paper (5) and via adsorption column (8) (6), it went by way of underwater particle removal apparatus and ion-exchanger tower which area GAF filter bag PE-1P2S (polyester felt, filter precision  $1\mu\text{m}$ ) of ISP supplied, Introducing deionized water where is new from outside the system into inlet (9) in middle of this pipe (6), using treatment tank which it shows, in the Figure 1 of column type of capacity  $50\text{m}^3$  which has inlet (7) of water which it acquires water treatment it did polyethylene terephthalate (Below, PET and abbreviation) chip in continuous.

[0149]

Aforementioned solid phase polymerization PET chip was treated with shaker type sieve classification step and stream classification step, the content of fine and film was thrown approximately  $10\text{ ppm}$  (Most peak temperature of high temperature side of fine or other melting peak temperature was  $248\text{ deg C}$ . ) with after doing, from supply port (1) of upper part of treatment tank which is controlled to treated water temperature  $95\text{ deg C}$  continued, with water treatment time 3 hours from exit aperture (3) of water treatment tank lower part PET chip with treated water in continuous the extract water treatment was done.

As for particle content of introduction underwater particle diameter  $1\sim 25\mu\text{m}$  which recovers with viewer-proximal of deionized water inlet (9) of above-mentioned treatment apparatus approximately  $1900 / 10\text{ ml}$ , sodium content  $0.01\text{ ppm}$ , magnesium content  $0.02\text{ ppm}$ , calcium content  $0.03\text{ ppm}$ , silicon content being  $0.07\text{ ppm}$ , in addition filtration apparatus (5) and number of particles of the particle diameter  $1\sim 40\mu\text{m}$  of recycled water after treating approximately was  $18000 / 10\text{ ml}$  with adsorption column (8).

Furthermore, case of making into a chip industrial water (river \* running water derivation) it treated treated water which is used for cooling water, water treatment GAF filter bag PE-1P2S of ISP supplied (polyester felt, filter precision  $1\mu\text{m}$ ) and with the ion-exchanger tower

[0150]

水処理後、加熱した乾燥空気で連続的に乾燥し、引き続き振動式篩分工程および気流分級工程で処理してファイン及びフィルム状物を除去し、その合計含有量を約 11ppm とした。

このファイン等の融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度は、248 deg C であった。

気流分級工程の下に設置した輸送用容器充填工程に接続する SUS304 製の重力輸送配管の一部に、直鎖状低密度ポリエチレン(MFR=約 0.9g/10 分、密度=約 0.923g/cm<sup>3</sup>)製の直径約 1cm の棒状体を 1 段に 10 本、計 5 段取り付け付けた接触装置を取り付けた配管内部を、ファイン等除去した PET チップを落下させてポリエチレンとの接触処理を行った。

この接触処理後、気流分級工程でさらに処理した。

#### [0151]

得られた PET の極限粘度は 0.74 デシリットル/グラム、DEG 含有量は 2.5 モル%、環状 3 量体の含有量は 0.30 重量%、環状 3 量体増加量は 0.04 重量%、平均密度は 1.4030g/cm<sup>3</sup>、AA 含有量は 2.3ppm、ファイン含有量は約 9ppm、ポリエチレン含有量は約 15ppb であった。

また蛍光 X 線分析により測定した Ge 残存量は 47pm、また P 残存量は 30ppm であった。

#### [0152]

また、固相重合した PET チップをそれ以降の工程へ送る空気および乾燥用の除湿空気として、JIS B 9908(1991)の形式 3 の PET 不織布製フィルタユニットを装着した空気清浄機及び JIS B 9908(1991)の形式 1 の粒子捕集率 99%以上の HEPA フィルタユニットを装着した空気清浄機で濾過した空気(粒径 0.3~5 μm の粒子数は 530 個/立方フィート)を使用した。

#### [0153]

この PET について成形板及び二軸延伸成形ボトルによる評価を実施した。

結果を表 1 に示す。

成形板のヘイズは 3.9%、口栓部の密度は 1.371g/cm<sup>3</sup> と問題のない値であり、ボトルの透明性も 1.0%、ヘイズ斑は 1.05、厚み斑は 1.02 と良好であった。

After water treatment, with dry air which is heated it dried in continuous, continuously treated with shaker type sieve classification step and stream classification step removed the fine and film, designated total content as approximately 11 ppm.

Most peak temperature of high temperature side of this fine or other melting peak temperature was 248 deg C.

In portion of gravity transport pipe of SUS304 which is connected to vessel filling step for transport which is installed under stream classification step, linear low density polyethylene (MFR = approximately 0.9 g/10 min, density = approximately 0.923 g/cm<sup>3</sup>) make rod of diameter approximately 1 cm, total 5-stage PET chip which fine etc removes pipe interior which installs the contact equipment which is installed, falling in single stage, it did contact process of polyethylene.

After this contact process, furthermore it treated with stream classification step.

#### [0151]

As for intrinsic viscosity of PET which it acquires as for 0.74 deciliter /gram, DEG content as for content of 2.5 mole %, cyclic trimer as for 0.30 weight %, cyclic trimer increased weight as for 0.04 weight %, average density as for 1.4030 g/cm<sup>3</sup>, AA content as for 2.3 ppm, fine content as for approximately 9 ppm, polyethylene content they were approximately 15 ppb.

In addition as for Geresidual amount which was measured due to fluorescence x-ray analysis as for 47 pm, and Presidual amount they were 30 ppm.

#### [0152]

In addition, air (As for number of particles of particle diameter 0.3~5 μm /cubic feet) which is filtered with air cleaning machine which mounts PET nonwoven filter unit of form 3 of Japanese Industrial Standard JIS B 9908 (1991) as dry air for the air and drying which send PET chip which solid phase polymerization is done step to after that, and air cleaning machine which mounts HEPA filter unit of particle collected ratio 99% or more of form 1 of Japanese Industrial Standard JIS B 9908 (1991) was used.

#### [0153]

evaluation was executed with molded sheet and biaxial stretching molded bottle concerning this PET.

Result is shown in Table 1.

As for haze of molded sheet 3.9%, as for density of mouth part at 1.371 g/cm<sup>3</sup> and value which does not have problem, also the transparency of bottle 1.0%, as for haze mottling 1.05, as for uneven thickness 1.02 and was

良好であった。

また、内容物の漏れ試験でも、問題はなく、口栓部の変形もなかった。

ボトルの AA 含有量は 14.8ppm と問題のない値であった。

5000 本以上の連続延伸ブロー成形を実施したが、金型汚れは認められず、またボトルの透明性も良好であった。

【0154】

(実施例 2)

実施例 1 のポリエチレン製の棒状体を、ナイロン 6 製に変更する以外は、実施例 1 と同様の設備、同様の製造方法によって PET を製造した。

結果を表 1 に示すが、全ての結果は問題なかった。

(実施例 3)

ポリエチレン製の棒状体をポリブチレンテレフタレート製のほぼ同一サイズの棒状体に替える以外は実施例 1 と同様の設備、同様の製造方法によって PET を製造した。

結果を表 1 に示すが、全ての結果は問題なかった。

【0155】

(比較例 1)

熔融重縮合後、固相重合後、水処理後および PE 接触処理後のファイン及びフィルム状物の除去工程を省いて該処理を実施せず、また、乾燥工程へ送る空気および乾燥用の除湿空気を前記の空気清浄機で処理しない以外は実施例 1 と同様にして PET を製造した。

この PET 中に含有されるファイン等の融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度は、278 deg C であった。

なお、熔融重合したチップは、大気中に押出した後、直ちに冷却水中で冷却し、完全に冷却されたストランドをカットする方式によってチップ化し、空気輸送により貯蔵用タンクに送られたものを用いた。

得られた PET、これを成形した成形板及び二軸延伸成形ボトルの特性を表 1 に示す。

得られた PET の極限粘度は 0.74 デシリットル/

satisfactory.

In addition, even with leakage test of contents, there was not a problem, there was not either deformation of mouth part.

AA content of bottle was 14.8 ppm and value which does not have problem.

continuous drawing blow molding of 5000 or more was executed, but mold fouling was not recognized, in addition also transparency of bottle was satisfactory.

[0154]

(Working Example 2)

Other than modifying rod of polyethylene of Working Example 1, in nylon 6 make, PET was produced with facility, similar manufacturing method which is similar to Working Example 1.

Result is shown in Table 1, but problem there was not a all result.

(Working Example 3)

rod of polyethylene other than changing almost into rod of same size of polybutylene terephthalate make, PET was produced with the facility, similar manufacturing method which is similar to Working Example 1.

Result is shown in Table 1, but problem there was not a all result.

[0155]

(Comparative Example 1)

Excluding fine after melt condensation polymerization, after solid phase polymerization, after water treatment and after PE contact process and removal process of film it did not execute said treatment, in addition, besides dry air for air drying which are sent to drying process is not treated with the aforementioned air cleaning machine it produced PET with as similar to the Working Example 1.

Most peak temperature of high temperature side of fine or other melting peak temperature which is contained in this PET was 278 deg C.

Furthermore, extrusion it is in atmosphere after, at once in cooling water to cool chip which melt polymerization is done, making into a chip it did with the system which cuts off strand which was cooled completely, it used those which are sent to tank for storage by pneumatic transport.

PET, this which it acquires characteristic of molded sheet and biaxial stretching molded bottle which formed is shown in Table 1.

As for intrinsic viscosity of PET which it acquires as for 0.74

グラム、DEG 含有量は 2.5 モル%、環状 3 量体の含有量は 0.31 重量%、環状 3 量体増加量は 0.05 重量%、平均密度は  $1.4030\text{g/cm}^3$ 、AA 含有量は 2.3ppm、ファイン等含有量は約 650ppm であった。

また蛍光 X 線分析により測定した Ge 残存量は 47ppm、また P 残存量は 31ppm であった。

成形板のヘイズは 33.2% と非常に高く、またヘイズ斑が非常にあり問題であった。

また、内容物の漏れ試験では内容物の漏れが認められた。

得られたボトルの胴部ヘイズは 15.8%、ヘイズ斑は 1.8、厚み斑は 1.5 と非常に高く問題があった。

【0156】

【表 1】

deciliter /gram , DEG content as for content of 2.5 mole % , cyclic trimer as for 0.31 weight % , cyclic trimer increased weight as for 0.05 weight % , average density as for  $1.4030\text{g/cm}^3$  , AA content as for content such as 2.3 ppm , fine they were approximately 650 ppm .

In addition as for Ge residual amount which was measured due to fluorescence x-ray analysis as for 47 ppm , and P residual amount they were 31 ppm .

haze of molded sheet 33.2% was high very , in addition was a haze mottling very and it was a problem .

In addition , with leakage test of contents it could recognize a leak of contents .

As for shaft haze of bottle which it acquires 15.8% , as for the haze mottling 1.8 , as for uneven thickness to be high there was a problem in 1.5 and emergency .

[0156]

[Table 1]

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
接触処理用結晶性熱可塑性樹脂		PE	Ny6	PBT	PE
得られたPE Tの物性	固相重合前のファイン等除去処理の有無	有り	有り	有り	無し
	ファイン等含有量(ppm)	5	8	7	320
	70℃等の融点の最も高温側のビク温度(℃)	255	255	255	280
	水処理前のファイン等除去処理の有無	有り	有り	有り	無し
	ファイン等含有量(ppm)	10	10	8	420
	70℃等の融点の最も高温側のビク温度(℃)	248	248	248	275
	接触処理前のファイン等除去処理の有無	有り	有り	有り	無し
	ファイン等含有量(ppm)	11	11	13	580
	70℃等の融点の最も高温側のビク温度(℃)	248	248	248	278
	接触処理後のファイン等除去処理の有無	有り	有り	有り	無し
導入水	ファイン等含有量(ppm)	9	8	7	650
	70℃等の融点の最も高温側のビク温度(℃)	248	248	248	278
	IV(dlg)	0.74	0.74	0.74	0.74
	CT量(質量%)	0.30	0.30	0.30	0.31
	ΔCT量(質量%)	0.04	0.05	0.05	0.05
	ペレット平均密度(g/cm <sup>3</sup> )	1.4030	1.4030	1.4030	1.4030
	DEG含有量(モル%)	2.5	2.5	2.5	2.5
	AA含有量(ppm)	2.3	2.3	2.3	2.3
	結晶性熱可塑性樹脂含有量(ph)	15	11	10	12
	ファイン等含有量(ppm)	9	8	7	650
リサイクル水	成形板ヘイズ(%)	3.9	4.3	4.7	33.2
	粒子数(個/10ml)	1900	1900	1900	1900
	Na含有量(ppm)	0.01	0.01	0.01	0.01
	Mg含有量(ppm)	0.02	0.02	0.02	0.02
	Ca含有量(ppm)	0.03	0.03	0.03	0.03
ボトル	Si含有量(ppm)	0.07	0.07	0.07	0.07
	粒子数(個/10ml)	18000	18000	18000	18000
	密度(g/cm <sup>3</sup> )	1.371	1.370	1.369	1.390
	変形	無し	無し	無し	無し
	内倉物剥離	無し	無し	無し	剥れあり
厚み斑	ヘイズ(%)	1.0	1.3	1.3	15.8
	ヘイズ斑	1.05	1.05	1.05	1.8
	厚み斑	1.02	1.02	1.02	1.5
	AA含有量(ppm)	14.8	14.1	14.2	15.1

PE:ポリエチレン樹脂  
Ny6=ナイロン6樹脂  
PBT=ポリブチレンテレフタレート樹脂

【0157】

## 【発明の効果】

本発明は、結晶性熱可塑性樹脂からなる部材と接触処理することによってポリエステルに該結晶性熱可塑性樹脂を配合させたあと、ファインおよび/またはフィルム状物を除去するため、透明性のよい、透明性斑および厚み斑のない、耐熱寸法安定性が優れ、口栓部の結晶化が適正である中空成形体を成形することができる。

また、シート成形、ボトル成形等において金型汚れが少なくなり、長時間、多数の成形体を透明性が優れた状態で容易に成形することができる。

これは、結晶性熱可塑性樹脂からなる部材と接触処理する際に該部材より剥離したり、欠落した該結晶性熱可塑性樹脂の細粒または塊状体

【0157】

## 【Effects of the Invention】

member and contact process which consist of crystalline thermoplastic resin it does this invention, after combining said crystalline thermoplastic resin to polyester with, in order to remove fine and/or film, transparency it is good, there is not a transparency mottling or a uneven thickness, dimensional stability on heating is superior, hollow molded article where crystallization of mouth part is proper can form.

In addition, mold fouling decreases in sheet molding, bottle molding, etc lengthy, multiple molded article can form easily with state where transparency is superior.

fine grain or massive body of said crystalline thermoplastic resin where this when member and contact process which consist of crystalline thermoplastic resin doing, peels off from

が除去されるため、得られた成形体の透明性等の特性が改良されるためである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

水処理装置の例の概略図である。

【符号の説明】

1

原料チップ供給口

2

オーバーフロー-排出口

3

ポリエステルチップと処理水との排出口

4

水切り装置

5

ファイン除去装置

6

配管

7

リサイクル水または/およびイオン交換水の導入口

8

吸着塔

9

イオン交換水導入口

Drawings

【図1】

the said member, because omission does is removed, is because transparency or other characteristic of the molded article which is acquired is improved.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1]

It is a conceptual diagram of example of water treatment device.

[Explanation of Symbols in Drawings]

1

starting material chip supply port

2

overflow exit aperture

3

exit aperture of polyester chip and treated water

4

water cutting apparatus

5

fine removal apparatus

6

pipe

7

inlet of recycled water and/or deionized water

8

adsorption column

9

deionized water inlet

[Figure 1]

